
SEAL OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LET THERE BE LIGHT
1868



ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler, *Justus Liebig*

und *Hermann Kopp*.

Neue Reihe. Band III.

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1851.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler, Justus Liebig

und *Hermann Kopp.*

Band LXXIX.

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1851.

Inhaltsanzeige des LXXIX. Bandes.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXIX. Bandes erstes Heft.

Ueber den Osteolith (phosphorsauren Kalk) und dessen lagerhaftes Vorkommen im Dolerit der Wetterau;

von *C. Bromeis.*

Von den vielen Kalksalzen, welche in der Erdrinde vorkommen, ist der phosphorsaure Kalk eins von den wenigen Salzen, das bei so allgemeiner Verbreitung und bei der wichtigen Aufgabe, welche die Natur dieser Verbindung in Beziehung der Entwicklung der Pflanzen- und Thierwelt angewiesen hat, sich nur höchst selten in gröfserer Menge angesammelt vorfindet. Es ist daher von vielseitigem Interesse, das Auftreten des phosphorsauren Kalks als Gebirgsmasse oder als Gemengtheil gröfserer oder allgemein verbreiteter Gebirgsarten kennen zu lernen. Diese Verhältnisse, sowie der Umstand, dafs in neuester Zeit einige Fundorte von phosphorsaurem Kalk, s. g. Phosphorit, entdeckt und beschrieben wurden, veranlassen mich einer gröfsern Arbeit — über die hiesigen Dolerite, ihre Zersetzung und Einschlüsse — vorzugreifen und Nachstehendes einstweilen mitzutheilen.

Die bekannten Geognosten Herrn C. Röfsler und G. Theobald fanden auf einer Excursion an dem Wege von Ostheim

nach Eichen, Ein und eine Viertelmeile nördlich von Hanau, in einem kleinen verlassenen Doleritsteinbruch einige Stücke eines weifsen erdigen Minerals, welche anfangs für zersetzten Halbopal gehalten wurden, indem dieser, ähnlich den Feuersteinknollen der Kreide, auf seiner Kluftfläche häufig eine dicke weifse erdige Rinde zeigt. Das grofse specifische Gewicht wie die durch und durch kreideartige Beschaffenheit des Minerals bewegte mich, es chemisch zu untersuchen, wobei es sich als fast reiner phosphorsaurer Kalk, welchem nur kleine Mengen Kieselerde, Thonerde, Eisenoxyd, Talkerde, Kali, Natron, Kohlensäure und Wasser beigemischt sind, zu erkennen gab.

Die nunmehr von uns vorgenommene genaue Untersuchung seines Vorkommens zeigte, dafs es am Abhange einer länglichen Bergkuppe, welcher sich weiter östlich noch einige höhere anreihen, vier bis fünf Fufs unter der Ackerkrume in einem sehr blasigen zersetzten Dolerit von theils blaugrauer, theils dunkelziegelrother Farbe, ein vier bis sechs Zoll mächtiges, ziemlich horizontales Lager bildet, welches wir nach einigen Stunden Aufräumens ungefähr dreifsig Fufs in die Breite und einige Fufs nach dem Inneren verfolgen konnten.

Das Mineral bricht in etwa ein Fufs grofsen, Zoll dicken Platten; ist hier und da auf der Oberfläche oder den Kluftflächen durch Eisenoxydhydrat braungelb gefärbt, sonst aber durch und durch von rein weifser Farbe. Auf der nach oben liegenden Seite ist es weich und zerreiblich, so dafs es sich schon durch Wasser, ähnlich dem Pfeifenthon, zu zartem Schlamm abspülen läfst, ohne jedoch plastisch zu werden. Nach Innen zu ist es fest wie lithographischer Stein, besitzt ein äufserst feines Korn und zeigt auf dem Querbruch eine feine parallele Streifung, welche sein dünnschieferiges Gefüge bedingt und es unzweifelhaft als ein Wassergebilde erkennen läfst. Im trocknen Zustande riecht es angehaucht wie Thon, hängt stark an der Zunge und ist äufserst hygroscopisch; seine Substanz erscheint

unter dem Mikroscop als ein formloser Niederschlag. Vor dem Löthrohr brennt es sich schwach gelb und verhält sich sonst wie reiner phosphorsaurer Kalk. Sein Pulver wird durch warme Salz- und Salpetersäure unter schwachem Aufbrausen und Zurücklassung einer kleinen Menge Kieselgallerte leicht zersetzt.

Um über die Zusammensetzung dieses interessanten Minerals Aufschluſs zu erhalten und um möglicher Weise den Schlüssel für seine geologische Bildung zu finden, unterwarf ich dasselbe der quantitativen Analyse, die mir später insofern eine Wiederholung wünschenswerth erscheinen lieſs, als das Mineral in Beziehung auf seine Härte groſse Verschiedenheit zeigt. Ich hatte die festeste Varietät analysirt, Herr Ewald übernahm deſshalb die mittlere und führte die Analyse im Laboratorium des Herrn Prof. Bunsen in Marburg aus, und Herr Ruetz analysirte unter meiner Leitung die erdige Varietät. Die Analysen wurden auf verschiedenen Wegen ausgeführt. Ich löste das getrocknete Mineral in Salzsäure auf, dampfte zur Trockne ein, löste in viel Säure wieder auf und schied die Kieselerde ab; verdampfte abermals den gröſsten Theil der Säure, verdünnte mit Wasser, setzte ein gleiches Volum Spiritus zu und schlug den Kalk mit Schwefelsäure nieder. Das Filtrat wurde zur Vertreibung des Alkohols einige Stunden lang gekocht, dann die Phosphorsäure, an Eisen gebunden, gemeinschaftlich mit der Thonerde niedergeschlagen und dieser Niederschlag mittelst Weinsäure auf die gewöhnliche Art getrennt. Die Talkerde wurde nach Beseitigung der Schwefelsäure mit Quecksilberoxyd von den Alkalien abgeschieden. Der Gehalt an Kohlensäure wurde nach der bekannten Art aus dem Gewichtsverlust ermittelt. Den Wassergehalt erfuhr ich durch Glühen des bei 120° C. getrockneten Pulvers im Platintiegel und nachherige Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak, oder durch

Glühen der Substanz in einer Verbrennungsröhre mit vorgelegtem Chlorcalciumrohr.

Herr Ewald setzte nach Abscheidung der Kieselerde gleich eine bestimmte Menge Eisenoxydlösung zu, und fällte durch essigsaures Ammoniak unter zehn Minuten langem Kochen die Phosphorsäure neben dem im Mineral befindlichen Eisenoxyd und Thonerde. Nach dem Eindampfen des Filtrats fällte er den Kalk durch kohlensaures Ammoniak. Im Uebrigen verfuhr er ganz ähnlich wie oben angegeben. Es wurden auf diesen Wegen nachfolgende gut übereinstimmende Resultate erhalten :

	feste Varietät spec. Gew. 3,08	mittlere Varietät spec. Gew. 3,04	erdige Varietät spec. Gew. 3,03
Phosphorsäure	36,88	37,41	37,16
Kalk	49,41	49,24	48,20
Kieselerde	4,50	2,75	2,03
Eisenoxyd	1,85	2,78	2,31
Thonerde	0,93	1,25	Spur
Talkerde	0,47	0,79	1,85
Kali	0,76	0,81	0,73
Natron	0,62	0,46	0,43
Kohlensäure	1,81	2,34	2,55
Wasser	2,28	3,45	3,62
Chlor	Spur	—	—
	99,51	101,28	98,88.

Die Menge Chlor ist so gering, dafs sie nicht bestimmt werden konnte, sie beträgt selbst weniger, als man in den meisten sedimentären Gesteinen findet.

Nach vorstehenden Zahlen enthält das Mineral 86 pC. reinen phosphorsauren Kalk, welcher, wie aller im Mineralreich vorkommende phosphorsaure Kalk, der Formel $\dot{C}a^3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}h}$ entspricht, mit welcher obige Zahlen sehr genau übereinstimmen. Vergleicht man die Mengen der übrigen Bestandtheile, so ergiebt sich mit grofser Wahrscheinlichkeit daraus, dafs diese

erst später aus dem allmälig zersetzt werdenden Nebengestein eingeflöfst wurden, indem sich in der Analyse alle die Substanzen wieder finden, welche wir bei der Zersetzung der Basalte und Dolerite und vieler ähnlicher Gebirgsmassen bei Mitwirkung kohlensäurehaltiger Tagewasser ausscheiden sehen; selbst ihre relativen Gewichtsmengen repräsentiren uns nahezu einige der wasserhaltigen Silicate, welche wir als nie fehlenden Bestandtheil in den Basaltgebilden kennen. Was aber namentlich dafür spricht, dafs diese Stoffe erst später dem phosphorsauren Kalk durchs Wasser zugeführt wurden, sind die 2 pC. Kohlensäure, welche in den obern weichern Partien des Minerals bis auf 4 pC. zunehmen. Die obern leicht zerreiblichen Theile sind also wohl durch kohlensaures und kieselsaures Alkali, welche von der Zersetzung des Dolerits herrührten, in der Weise zersetzt, dafs sich phosphorsaures Alkali und kohlensaurer Kalk bildeten, wovon man ersteres jetzt noch aus gröfseren Quantitäten des gepulverten Minerals in bestimmbaren Mengen auslaugen kann.

Die unverkennbare Bildung des Minerals auf wässerigem Wege inmitten einer vulkanischen Masse liefs mich nicht bezweifeln, auch in dem es umschliefsenden Dolerit phosphorsauren Kalk zu finden. Doch es waren alle in diesem Sinn angestellten Versuche vergebens; selbst mit Anwendung von molybdänsaurem Ammoniak konnte ich keine entsprechende Reaction erhalten. Diefs war mir um so überraschender, als ich bereits in vielen Doleriten der hiesigen Gegend deutliche Mengen Phosphorsäure gefunden hatte. Es scheint hieraus hervorzugehen, dafs die Zersetzung des das Mineral umschliefsenden Dolerits schon zu weit vorgeschritten ist, und dafs die Tagewasser nach dem unten angedeuteten Wege bereits allen phosphorsauren Kalk ausgelaugt und fortgeführt haben, wofür denn auch die schon wieder beginnende Zersetzung des hier in der ersten Ver-

witterungsperiode des Dolerits in großer Masse abgelagerten phosphorsauren Kalks spricht.

So bedeutend nun auch die hier zusammenhängend vorkommende Masse von phosphorsaurem Kalk seyn mag, so ist doch gewiſs, daſs sie aus Nichts anderm als aus dem sie weithin umgebenden Dolerit herrühren kann. Diese Ansicht findet seit der Wahrnehmung, daſs neben dem Granit fast alle übrigen eruptiven Gesteinmassen, namentlich aber die Basalte und Dolerite, Phosphorsäure in Form von Apatit als Gemengtheil enthalten, nicht die geringste Schwierigkeit. Fragt man aber nun nach dem möglichen Wege, wie solche beträchtliche Massen eines in reinem Wasser so schwerlöslichen Kalksalzes zusammengeflöſst wurden, so ist bei der groſsen Reinheit des Salzes wohl nicht anzunehmen, daſs dieſs durch Verdunstung eines durch Dolerit sickernden, mit phosphorsaurem Kalk beladenen Tagewassers bewirkt sey; es hat vielmehr den Anschein, als ob es sich in einer horizontalen Kluft durch Niederschlag beim Zusammenfluſs von kalkhaltigen und phosphorsaures Alkali haltigen Wassern gebildet habe. Das Auftreten von kohlensaurem Kalk in den aus basaltigem Boden entspringenden Quellen ist eine so überaus bekannte Thatsache und in unserm hiesigen Dolerit so allgemein, daſs ich glaube, nur auf die Bildung des phosphorsauren Alkali näher eingehen zu müssen.

Nach allen bisherigen Erfahrungen ist also der Apatit der s. g. primären Gesteine das wichtigste Magazin für die in der vegetabilischen und animalischen Natur so unentbehrliche Phosphorsäure. Es ist jedoch nicht anzunehmen, daſs der Apatit als solcher durch die Tagewasser ausgelaugt und ohne Aenderung der Zusammensetzung den Vegetabilien wie den zahllosen Bewohnern des Meeres zugeführt werde, indem er zu den im Wasser allerschwerlöslichsten Fossilien gehört, die wir kennen; ja selbst in mit Kohlensäure ganz gesättigtem Wasser ist er durch seinen ihn characterisirenden Fluor- und

Chlorgehalt 350 mal schwerlöslicher als reiner phosphorsaurer Kalk, indem er nach Bischof's Versuchen zu seiner Lösung über 350000 Theile dieses sonst so kräftigen Agens bedarf. — Was aber einen noch bündigern Beleg gegen seine directe Fortführung durch das Wasser abgiebt, ist, dafs wir ihn später in den Pflanzen und zum Theil auch in den Thieren ohne seinen Fluorgehalt oder doch im Verhältnifs mit ungleich geringer Menge desselben begegnen. Aber auch andere chemische Gründe sprechen gegen die directe Fortführung. In allen den angeführten Gebirgsarten, in welchen der Apatit vorkommt, bildet sich bei den ersten Spuren ihrer Zersetzung aus den feldspathartigen Bestandtheilen derselben kieselsaures Alkali; dieses ist aber, wie es auch Bischof's Versuche, welche er uns in seinem grofsen Werk *) mittheilt, direct beweisen, unmöglich in gleichzeitiger Lösung mit phosphorsaurem Kalk zu denken, indem diese sich augenblicklich zu kieselsaurem Kalk und phosphorsaurem Alkali umsetzen. — Die Menge des in einem verwitternden Dolerit sich ausscheidenden kieselsauren Alkalis ist aber im Vergleich mit dem im Dolerit enthaltenen Apatit so überwiegend, dafs es bei der schwächsten Einwirkung auf den Apatit doch mehr als vollkommen hinreicht, alle Phosphorsäure desselben als phosphorsaures Alkali fortzuführen; es ist diefs gewifs auch der Grund, dafs ich in den zersetzten Doleriten hiesiger Gegend keine Phosphorsäure mehr auffinden konnte, während die Bildung von kieselsaurem Kali jetzt noch fortdauert.

Aus diesen zum Theil schon von Bischof angeführten Gründen theile ich dessen Ansicht der directen Fortführung des Apatits nicht, sondern bin versucht anzunehmen, dafs der in unsern sedimentären Gebirgen hier und da abgelagerte phos-

*) Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie, Band I, Seite 709.

phorsaure Kalk, wie der meiste in der Pflanzen- und Thierwelt vorkommende phosphorsaure Kalk, erst aus Umsetzung des so leicht löslichen phosphorsauren Alkalis mit der überall in der Erdrinde vorkommenden doppelt kohlensauren Kalkerde entstanden sey.

Um mich über diesen Vorgang durch einen Versuch zu vergewissern, leitete mein Assistent H. Langsdorf kurze Zeit Kohlensäure durch in Wasser angerührten kohlensauren Kalk und setzte zu der abfiltrirten, Kalkerde enthaltenden Lösung einige Tropfen phosphorsaures Natron, wodurch augenblicklich ein dicker Niederschlag erfolgte, der sich aber gröfstentheils wieder löste und erst nach Zusatz von mehr phosphorsaurem Natron reichlich entstand. Der Niederschlag enthielt keine Spur kohlensauren Kalk beigemischt, sondern war reiner phosphorsaurer Kalk. Diefs eben angeführte Verhalten dieses Niederschlags beweist zugleich, wie der auf diesem Wege gebildete phosphorsaure Kalk in der freien Kohlensäure des Wassers, wie in den dabei auftretenden Salzen so ungleich löslicher ist als der Apatit.

Kehren wir nach dieser allgemeinen Betrachtung wieder zu dem hier in Rede stehenden Lager von phosphorsaurem Kalk zurück, so findet man, dafs die Art seines ganzen Vorkommens für die im Vorstehenden näher entwickelte Bildungsweise spricht. Die vielen in hiesiger Gegend vorkommenden Doleritkuppen bilden gewissermafsen die südwestlichen Ausläufer des Vogelsbergs, welcher, wie bekannt, aus einem fast 60 Quadratmeilen bedeckenden Basaltstock gebildet wird. Stehen diese den Vogelsberg umgürtenden Basaltkuppen auch in einer engen geologischen Verbindung mit dem Centralstock des Gebirgs, so sind doch die sie bildenden Massen wesentlich verschieden, indem sie durch ihre weit vorangeschrittene Zersetzung, welche in dem Vogelsberg kaum hie und da begonnen, grofse Unterschiede darbieten. Die Hauptmasse des Vogelsbergs wird durch

einen äufserst feinkörnigen, sehr dichten dunkeln Basalt gebildet, welcher nach seinen Rändern hin immer krystallinischer, heller und selbst blasig wird, bis er endlich an vielen Stellen, namentlich in den sich ihm anreihenden Kuppen, als äufserst poröser Dolerit auftritt. Zu diesen gehören die einige hundert Fufs hohen Bergkuppen, an deren Fufs wir das oben erwähnte Lager von phosphorsaurem Kalk antreffen. In der grofsen Verschiedenheit der Structur dieser Dolerite mit dem dichten Basalt des Vogelsbergs liegen die Bedingungen ihrer ungleich leichtern Zersetzbarkeit, welche durch ihre tiefere Lage noch unterstützt wird, indem alle Tagewässer dieses riesigen Basaltstocks, beladen mit allen Substanzen, welche sie auf ihrem langen Lauf Gelegenheit hatten aufzunehmen, ihnen zugeführt werden und von hier aus die grofse Ebene der durch ihre Fruchtbarkeit ausgezeichneten Wetterau bewässern; und somit auch die oben angeführte Bildung in den Klüften durch Niederschlag bewirkt haben mögen.

Das hier beschriebene Vorkommen eines erdigen phosphorsauren Kalks in gröfserer Menge steht aber nicht isolirt da. So wurde schon vor einigen Jahren in der Nähe des Fichtelgebirgs bei Redwitz in einigen Basaltkuppen von F. Fikentscher solcher nesterweis in dem Basalt eingesprengt gefunden, welches Vorkommen bei Gelegenheit der Beschreibung eines zweiten bei Pilgramsreuth in der Oberpfalz von Nauck *) neuerdings erwähnt wird. Am letztern Fundort bildet es in der Nähe eines Basaltdurchbruchs in der Soole eines Braunkohlenflötzes einen dünnen lagerartigen Streifen, was Nauck zu der gewifs etwas zu raschen Vermuthung veranlafst, seine Entstehung dem Untergang der hier als Braunkohle abgelagerten Vegetabilien zuzuschreiben. Aufserdem hat man ihn noch in weniger beträchtlichen Quantitäten auf manchen Erzgängen gefunden, so z. B. auf Zinngängen zu Schlaggenwalde, ferner bei Am-

*) Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft Bd. II, Heft 1.

berg im Jurakalk, bei Marienberg und Freiberg in Sachsen u. s. w. Das berühmteste Vorkommen desselben ist jedoch das zu Logrosan in Estremadura, wo er einen Meilen lang zu verfolgenden breiten Gang im Thonschiefer in der Nähe des Granits als Felsmasse erfüllt.

Vergleicht man den an jenen Orten vorkommenden phosphorsauren Kalk mit dem hier beschriebenen, so stimmt er mit dem von Fikentscher bei Redwitz beobachteten genau überein, unterscheidet sich aber von einigen andern, namentlich von dem zu Logrosan vorkommenden, aufser in physikalischer Beziehung, wesentlich durch seinen gänzlichen Mangel an Fluor- und Chlorverbindungen, von welchem ersterer nach Daubeny über 14 pC. enthalten soll.

Hiernach schliefst sich der zu Logrosan vorkommende dem Apatit eng an, und scheint nach seinem ganzen Vorkommen und Verhalten kein Wassergebilde zu seyn, sondern seine Entstehung gleich dem Apatit dem feuerflüssigen Wege zu verdanken, während die übrigen, sehr verschieden hiervon, secundäre Wassergebilde sind. Die Eigenschaft des Logrosaner fasrigen Apatits, durch Erwärmen phosphorescirend zu werden, gab Veranlassung, ihn Phosphorit zu nennen, welcher Name, gewifs mit grofsem Unrechte, auch für andere erdige, nicht krystallinische Vorkommen von phosphorsaurem Kalk beibehalten wurde. Denn abgesehen von der gänzlichen Verschiedenheit der chemischen Zusammensetzung, geht ihm auch noch diese, den Namen veranlassende physikalische Eigenschaft ganz ab. Diese Gründe, sowie die grofse Uebereinstimmung, welche diese Mineralien, namentlich das hier beschriebene, in ihrer Zusammensetzung, wie im ganzen chemischen Verhalten mit der Knochenerde zeigen, veranlassen mich, für dieses Mineral den Namen Osteolith vorzuschlagen, welcher nicht allein auf die Zusammensetzung, sondern auch auf die Anwendbarkeit dieses Minerals in der Landwirthschaft und chemischen Technik und somit auch auf seine Wichtigkeit hinweist.

Beiträge zur Kenntnifs der flüchtigen organischen Basen;

von Dr. *Aug. Wilh. Hofmann.*

X.

(Fortsetzung von S. 286 des Juniheftes.)

In den im Vorhergehenden beschriebenen Verbindungen sind nur Alkoholradicale $C_n H_{(n+1)}$ aufgetreten; allein Nitrilbasen, welche andere, den erwähnten nicht homologe, sondern nur analoge Radicale enthalten, zeigen gegen das Jodmethyl, Jodäthyl und Jodamyl dasselbe Verhalten. Um diese Thatsache festzustellen, mufste ich nochmals zur Anilinreihe zurückkehren.

Einwirkung des Jodäthyls auf das Diäthylanilin.

In einer früheren Abhandlung *) habe ich einige Versuche über die Einwirkung des Bromäthyls auf das Diäthylanilin mitgetheilt.

Die Resultate, damals völlig unverständlich, bedürfen jetzt keines Commentares mehr. Ich habe seitdem diese Reaction wiederholt, indem ich, der schnelleren Wirkung halber, Jodäthyl für Bromäthyl substituirte.

Das Diäthylanilin läfst sich mit Jodäthyl zu einer klaren Flüssigkeit mischen. Setzt man diese Mischung, in einer Röhre eingeschmolzen, der Temperatur des siedenden Wassers aus, so theilt sich die klare Flüssigkeitssäule allmälig in zwei Schichten, von denen sich die untere immer mehr vergröfsert und endlich beim Erkalten zu halbfester Krystallmasse erstarrt. Die Reaction ist vollendet, wenn nach halbtägigem Sieden die untere Schichte,

---

*) Diese Annalen LXXIV, 139.

welche das neu gebildete Jodid im geschmolzenen Zustande enthält, sich nicht mehr vergröfsert.

Die Mischung wird nunmehr der Destillation unterworfen, um den Ueberschufs von Diäthylanilin oder Jodäthyl zu trennen; in der Retorte bleibt Triäthylophenylammoniumjodid zurück, dem in der Regel eine kleine Menge jodwasserstoffsauren Diäthylanilins beigemengt ist, wie man alsbald an dem durch Kali ausgeschiedenen Oel erkennt, welches sich selbst in vielem Wasser nicht völlig wieder auflöst.

Digestion mit Silberoxyd scheidet die beiden Basen aus ihren Jodverbindungen; allein da das Diäthylanilin in Wasser unlöslich ist, so bleibt es mit dem überschüssigen Silberoxyd gemengt, einen zusammenhängenden Kuchen bildend, während sich das Triäthylophenylammoniumoxydhydrat mit stark alkalischer Reaction und bitterem Geschmacke in Wasser löst. Nachdem ich mich durch Behandlung mit Aether versichert hatte, dafs diese Lösung keine Spur von Diäthylanilin mehr enthielt, wurde sie mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt und mit Platinchlorid versetzt. Alsbald erschien ein blafsgelber, dem Anschein nach durchaus unkrystallinischer Niederschlag, welcher sich in Wasser als fast unlöslich, in Alkohol und Aether als unlöslich erwies.

0,4055 Grm. Platinsalz gaben 0,1045 Grm. Platin.

Entsprechend der Formel :

$$C_{24}H_{20}N\,Cl, Pt\,Cl_2 = \left.\begin{matrix} C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \\ C_{12}\,H_5 \end{matrix}\right\} N\,Cl,\ Pt\,Cl_2$$

wie folgende Vergleichung ergiebt :

	Theorie		Versuch
1 Aeq. Triäthylophenylammonium	178,00	46,45	—
3 » Chlor	106,50	27,80	—
1 » Platin	98,68	25,75	25,77
1 » Platinsalz	383,18	100,00.	

Hinsichtlich der Verbindungen dieser Base habe ich nur den einen Punkt festgestellt, dafs sie mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Oxalsäure und Chlorwasserstoffsäure, obwohl weniger leicht krystallisirbare, Salze bildet.

Wird das Triäthylophenylammoniumoxydhydrat der Einwirkung der Wärme Preis gegeben, so spaltet es sich, wie zu erwarten stand, in Wasser, Diäthylophenylamin (Diäthylanilin) und Aethylen (ölbildendes Gas) :

$$\left.\begin{matrix} C_4\ H_5 \\ C_4\ H_5 \\ C_4\ H_5 \\ C_{12}\ H_5 \end{matrix}\right\} NO,\ HO = 2\ HO + \left.\begin{matrix} C_4\ H_5 \\ C_4\ H_5 \\ C_{12}\ H_5 \end{matrix}\right\} N + C_4 H_4.$$

Das Aethylen wurde, wie früher, durch Verwandlung in die Bromverbindung erkannt, das Diäthylanilin durch die Analyse seines characteristischen Platinsalzes.

0,2965 Grm. Platinsalz gaben 0,0820 Grm. Platin.

Diefs entspricht 27,65 pC. Platin; die Formel :

$$C_{20}\ H_{15}\ N,\ H\ Cl,\ Pt\ Cl_2 = \left.\begin{matrix} C_4\ H_5 \\ C_4\ H_5 \\ C_{12}\ H_5 \end{matrix}\right\} N,\ H\ Cl,\ Pt\ Cl_2$$

erfordert 27,78 pC. Platin.

Einwirkung des Jodmethyls auf Aethylamylanilin.

Letzteres wurde, wie schon früher *) bemerkt, entweder durch die Einwirkung des Bromamyls auf Aethylanilin oder des Bromäthyls auf Amylanilin erhalten. Es bildet sich ebenfalls und sogar noch leichter und schneller, wenn man das Amylanilin mit Jodäthyl behandelt. Mit Jodmethyl im Wasserbade erwärmt, zeigte diese Base alle Erscheinungen, welche bereits im vorhergehenden Paragraphen erwähnt worden sind. Die untere Schichte, welche erstarrt, ist eine Mischung von jod-

*) Diese Annalen LXXIV, 156.

wasserstoffsaurem Aethylamylanilin und Methyläthylamylophenyl-ammoniumjodid. *Sit venia verbo!*

$$\left.\begin{matrix} C_4\ H_5 \\ C_{10}\ H_{11} \\ C_{12}\ H_5 \end{matrix}\right\} N + C_2\ H_3\ J = \left.\begin{matrix} C_2\ H_3 \\ C_4\ H_5 \\ C_{10}\ H_{11} \\ C_{12}\ H_5 \end{matrix}\right\} N\ J.$$

Das entsprechende Oxyd entsteht, wie das Vorhergehende, durch Behandlung der klaren Lösung der Mischung beider Jodverbindungen, nachdem man sie durch Stehen von anhängendem Jodmethyl befreit hat, mit Silberoxyd, worauf sich unverändertes Aethylamylanilin und die Base mit dem langen Namen ausscheiden. Da letztere in Wasser löslich ist, dem sie eine stark alkalische Reaction ertheilt, während ersteres mit dem Ueberschusse von Silberoxyd ungelöst zurückbleibt, so lag kein Hindernifs im Wege ein reines Platinsalz zu erhalten, durch dessen Analyse die Zusammensetzung der in Rede stehenden Verbindung festgestellt werden konnte. Das Platinsalz ist ein blafsgelber amorpher Niederschlag, der sich in Wasser ein wenig löst.

0,4335 Grm. Platinsalz gaben 0,1045 Grm. Platin.

Ich stelle die entsprechenden Platinprocente mit dem Werthe zusammen, welchen die Formel :

$$C_{28}\ H_{24}\ N\ Cl,\ Pt\ Cl_2 = \left.\begin{matrix} C_2\ H_3 \\ C_4\ H_5 \\ C_{10}\ H_{11} \\ C_{12}\ H_5 \end{matrix}\right\} N\ Cl,\ Pt\ Cl_2$$

erheischt.

		Theorie		Versuch
1 Aeq.	Methyläthylamylophenylammonium	206,00	50,01	—
3 „	Chlor	106,50	26,00	—
1 „	Platin	98,68	23,99	24,11
1 „	Platinsalz	411,18	100,00.	

Die in diesem Platinsalz enthaltene Base ist gewifs der Mannigfaltigkeit ihrer Zusammensetzung wegen bemerkens-

werth; sie enthält nicht weniger als vier verschiedene Alkoholradicale!

Was die Einwirkung der Wärme auf das Methyläthylamylophenylammoniumoxydhydrat anlangt, so konnte nach den Ergebnissen der beschriebenen Versuche in dieser Beziehung kein Zweifel mehr obwalten. Nichtsdestoweniger habe ich durch den Versuch festgestellt, dafs auch in diesem Falle Wasser und Aethylen austreten, während eine neue Nitrilbase, welche Methyl, Amyl und Phenyl enthält, gebildet wird.

$$\left.\begin{matrix} C_2\ H_3 \\ C_4\ H_5 \\ C_{10}\ H_{11} \\ C_{12}\ H_5 \end{matrix}\right\} NO, HO = 2\,HO + \left.\begin{matrix} C_2\ H_3 \\ C_{10}\ H_{11} \\ C_{12}\ H_5 \end{matrix}\right\} N + C_4\ H_4.$$

Methylamylophenylamin ist ein Oel von angenehmem, dem des Amylanilins ähnlichem Geruch. Es ist beinahe unlöslich in Wasser. Ich habe nicht genug davon dargestellt, um den Siedepunkt zu bestimmen, der jeden Falls sehr hoch liegt. Es bildet ein krystallisirbares Platinsalz, dessen Analyse zur Feststellung seiner Zusammensetzung hinreichte.

0,3795 Grm. Platinsalz gaben 0,0860 Grm. Platin.

Die Formel :

$$C_{24}\ H_{19}\ N,\ H\ Cl,\ Pt\ Cl_2 = \left.\begin{matrix} C_2\ H_3 \\ C_{10}\ H_{11} \\ C_{12}\ H_5 \end{matrix}\right\} N,\ H\ Cl,\ Pt\ Cl_2$$

erheischt folgende Werthe :

			Theorie		Versuch
1	Aeq.	Chlorwasserstoffsaures Methylamylophenylamin	213,50	55,72	—
2	"	Chlor	71,00	18,53	—
1	"	Platin	98,68	25,75	25,81
1	"	Platinsalz	383,18	100,00.	

Die folgenden Abschnitte enthalten eine kurze Beschreibung verschiedener Basen, welche der Methyl- oder Amylreihe ausschliefslich angehören.

Basen der Methylreihe.

Die in diesem Paragraphen abgehandelten Versuche wurden von meinem Freunde Capt. Reynolds begonnen; leider wurde derselbe durch anderweitige Beschäftigungen verhindert dieselben fortzusetzen, so dafs ich genöthigt bin die Verantwortlichkeit für die folgenden Angaben selbst zu übernehmen.

Einwirkung des Jodmethyls auf Ammoniak.

Behandelt man das Jodmethyl mit einer concentrirten Lösung von Ammoniak in Wasser, so löst sich dasselbe rasch auf; die Vollendung der Reaction wird durch eine gelbe Farbe angedeutet, welche sich der Flüssigkeit mittheilt. Beim Oeffnen der Sioderöhre erweist sich die Lösung stark sauer und enthält nicht weniger als *fünf* verschiedene Jodide, deren Zusammensetzung ich in folgender Tabelle darstelle :

Ammoniumjodid . . . $\left.\begin{array}{r} H \\ H \\ H \\ H \end{array}\right\} N\ J.$

Methylammoniumjodid . $\left.\begin{array}{r} H \\ H \\ H \\ C_2\ H_3 \end{array}\right\} N\ J.$

Dimethylammoniumjodid $\left.\begin{array}{r} H \\ H \\ C_2\ H_3 \\ C_2\ H_3 \end{array}\right\} N\ J.$

Trimethylammoniumjodid $\left.\begin{array}{r} H \\ C_2\ H_3 \\ C_2\ H_3 \\ C_2\ H_3 \end{array}\right\} N\ J.$

Tetramethylammoniumjodid $\left.\begin{array}{r} C_2\ H_3 \\ C_2\ H_3 \\ C_2\ H_3 \\ C_2\ H_3 \end{array}\right\} N\ J.$

Von diesen fünf Verbindungen bilden sich die erste und die letzte in überwiegender Menge. Von den übrigen bin ich bis jetzt nur im Stande gewesen das Methylammoniumjodid durch Zahlen nachzuweisen; die beiden andern konnte ich noch nicht in hinreichender Menge und rein genug für die Analyse erhalten.

Die durch Einwirkung des Ammoniaks auf einen Ueberschufs von Jodmethyl erhaltene Lösung setzt beim Erkalten prächtige, blendend weifse flache Nadeln ab, welche sich nur schwierig in kaltem Wasser lösen, und durch Waschen mit kaltem und Umkrystallisiren aus siedendem Wasser leicht vollkommen rein erhalten werden. Diese Krystalle sind Tetramethylammoniumjodid; alle übrigen Salze bleiben in der Mutterlauge, welche sich in Berührung mit der Luft schnell bräunt. Die Leichtigkeit, mit welcher das Jodmethyl vom Ammoniak angegriffen wird, macht es unnöthig, die Operation bei hoher Temperatur vorzunehmen. Die Reaction vollendet sich in wenigen Stunden, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man eine alkoholische Ammoniaklösung anwendet. Während der Umsetzung wird viel Wärme frei, und man mufs starke Flaschen anwenden und die Stöpsel sorgfältig mit doppelter Blase überbinden.

Tetramethylammoniumjodid.

Diese Substanz besitzt die Familieneigenthümlichkeiten der Gruppe. Sie löst sich in Wasser — obwohl viel weniger als die entsprechende Aethylverbindung — zu völlig neutraler, aber äufserst bitterer Flüssigkeit. Sie ist beinahe unlöslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Wie die Aethylverbindung löst sie sich nur wenig in alkalischer Füssigkeit.

I. 0,4753 Grm. Jodid gaben 0,5519 Grm. Jodsilber.

II. 0,4256 Grm. Jodid gaben 0,4973 Grm. Jodsilber.

	I.	II.
Jodprocente	62,75	63,14.

Die Formel :

$$C_8 H_{12} N J = \left.\begin{matrix} C_2 H_3 \\ C_2 H_3 \\ C_2 H_3 \\ C_2 H_3 \end{matrix}\right\} N J$$

erfordert folgende Werthe :

		Theorie		Versuch
1 Aeq.	Tetramethylammonium	74,0	36,75	—
1 „	Jod	127,1	63,25	62,94
1 „	Jodverbindung . . .	201,1	100,00.	

Silberoxyd wirkt auf dieses Jodid gerade so wie auf die Aethylverbindung. Das abgeschiedne Tetramethylammoniumoxydhydrat besitzt kaum weniger stark hervortretende Eigenschaften als die Aethylbase. Beim Verweilen im luftleeren Raume über Schwefelsäure trocknet die Lösung zur krystallinischen Masse ein, welche mit Begierde Wasser und Kohlensäure anzieht. Mit Säuren neutralisirt liefert die Base krystallisirbare Salze. Ich habe das Schwefelsäure-, das Oxalsäure-, das Salpetersäure-, und das Chlorwasserstoffsäure-Salz dargestellt. Das Nitrat krystallisirt besonders schön in langen glänzenden Nadeln.

Das chlorwasserstoffsaure Salz liefert mit Platinchlorid ein prachtvolles Salz, welches etwas löslicher ist, als das entsprechende Aethylsalz. Es krystallisirt in wohlausgebildeten Octaëdern von tief orangegelber Farbe. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser vermindert sich der Platingehalt dieses Salzes, eine Eigenthümlichkeit, welche mehrere dieser Salze zeigen, und worauf ich schon früher (diese Ann. LXXVIII, 281) aufmerksam gemacht habe. Analyse I bezieht sich auf das gefällte, II und III auf das umkrystallisirte Salz.

I. 0,2695 Grm. Platinsalz gaben 0,0950 Grm. Platin.

II. 0,1925 Grm. Platinsalz gaben 0,0670 Grm. Platin.

III. 0,3420 Grm. Platinsalz gaben 0,1190 Grm. Platin.

	I.	II.	III.
Platinprocente	35,21	34,80	34,79.

Folgende Werthe entsprechen der Formel :

$$C_8 H_{12} N Cl, Pt Cl_2 = \left.\begin{matrix} C_2 H_3 \\ C_2 H_3 \\ C_2 H_3 \\ C_2 H_3 \end{matrix}\right\} N Cl, Pt Cl_2.$$

		Theorie		Versuch
1 Aeq.	Tetramethylammonium	74,00	26,50	—
3 „	Chlor	106,50	38,15	—
1 „	Platin	98,68	35,35	35,21
1 „	Platinsalz	279,18	100,00.	

Ich war begierig, die neue Methylbase der Einwirkung der Wärme zu unterwerfen, denn diese Reaction, vorausgesetzt dafs sich die Methylbase der Aethylverbindung analog verhalte, versprach den oft gesuchten Kohlenwasserstoff Methylen ($C_2 H_2$) in meine Hände zu liefern. Tetramethylammoniumoxyd bläht sich beim Erhitzen stark auf, und verflüchtigt sich alsdann vollständig. Das Destillationsproduct ist eine stark alkalische Flüssigkeit, allein, seltsam genug, während des ganzen Processes entwickelt sich keine Spur eines permanenten Gases. Ich habe den Versuch wiederholt mit demselben Resultat angestellt. Hier denn haben wir es mit einer neuen Zersetzungsweise zu thun, und wenn ich mich nicht täusche, von höchst eigenthümlicher Art. Ich habe mit dem basischen Destillate einige Versuche angestellt, allein da ich noch nicht zu einfach-klaren Resultaten gelangt bin, so enthalte ich mich für den Augenblick in Einzelnheiten einzugehen.

Die Mutterlauge des Tetramethylammoniumjodids, welche vorzüglich Jodammonium und aufserdem kleine Mengen der Zwischenjodide enthält, liefert die entsprechenden Basen durch Destillation mit Kali. In so erhaltenem Destillate wiegt aber das Ammoniak in so hohem Grade vor, dafs eine Scheidung durch Destillation nicht zu hoffen ist. Nur durch Fällung mit Platinchlorid und stufenweise Trennung der löslicheren von den

unlöslicheren Platinsalzen gelang es, die Gegenwart der Zwischenglieder zu constatiren. Bis jetzt erhielt ich nur das Methylaminsalz einigermafsen rein. Hier folgt eine Platinbestimmung.

0,1415 Grm. Platinsalz gaben 0,0590 Grm. Platin.

Platinprocente 41,69.

Die Formel :

$$C_2\,H_5\,N,\ H\,Cl,\ Pt\,Cl_2 = \left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_2\,H_3 \end{matrix}\right\} N,\ H\,Cl,\ Pt\,Cl_2$$

verlangt 41,61 pC. Platin.

Basen der Amylreihe.

Bei den in diesem Abschnitt zu beschreibenden Versuchen hatte ich mich eine Zeit lang der Mitwirkung der Hrn. William und Alfred Bennett zu erfreuen, welche, während ich mit der Aethylreihe beschäftigt war, auf meinen Wunsch die Untersuchung der flüchtigen Amylbasen, besonders des Diamylamins und Triamylamins verfolgten.

Amylamin.

Ammoniak wirkt nur sehr langsam auf Jodamyl ein; das Product der Einwirkung enthält, wie in der Methylreihe, nicht weniger als fünf Jodide. Unter diesen sind die Jodverbindungen des Amylamins und des Diamylamins in geringster Menge vorhanden. Die Darstellung des Amylamins gelingt viel besser nach dem von Wurtz beschriebenen Verfahren, nämlich durch die Einwirkung von Kalihydrat auf cyansaures Amyloxyd.

Einwirkung des Bromamyls auf Amylamin.

Diamylamin.

Die Bildung des Diamylamins erfolgt in der Kälte, obwohl langsam. Bei 100° verwandelt sich ein Gemenge von Amyl-

amin und Bromamyl rasch in eine schöne, weifse Krystallmasse von bromwasserstoffsaurem Diamylamin, welches man reinigt und auf die gewöhnliche Art zersetzt.

Im reinen Zustande stellt das Diamylamin ein leichtes Oel dar, das sich in Wasser nur wenig löst, demselben nichtsdestoweniger alkalische Reaction ertheilend. Sein aromatischer Geruch ist eigenthümlich, nicht unangenehm und erinnert an den des Amylamins; sein Geschmack ist stark brennend. Es siedet bei 170°; aus Mangel an reiner Substanz konnte der Siedepunkt nicht mit Genauigkeit ermittelt werden.

Das Diamylamin bildet mit den Säuren wohlkrystallisirende Salze, die alle in kaltem Wasser ziemlich unlöslich sind, sich aber aus siedendem Wasser umkrystallisiren lassen. Das chlorwasserstoffsaure Salz ist in kaltem Wasser beinahe unlöslich; seine warme Lösung giebt mit Platinchlorid ein schönes Doppelsalz, welches ziemlich löslich in Wasser ist und sich häufig beim Fällen in Oeltropfen ausscheidet, welche nur allmälig erstarren.

Durch die Analyse des Chlorwasserstoffsäuresalzes sowie des Platinsalzes wurde die Zusammensetzung des Diamylamins festgestellt.

0,2545 Grm. Chlorwasserstoffsäuresalz gaben 0,1852 Grm. Chlorsilber.

Die Formel :

$$C_{20}\,H_{23}\,N,\,H\,Cl = \left.\begin{matrix} H \\ C_{10}\,H_{11} \\ C_{10}\,H_{11} \end{matrix}\right\}\,N,\,H\,Cl$$

verlangt folgende Werthe :

		Theorie		Versuch
1 Aeq.	Diamylamin	157,0	81,14	—
1 „	Chlorwasserstoffsäure . .	36,5	18,86	18,51
1 „	Chlorwasserstoffsäuresalz	193,5	100,00.	

Diese Zahlen zeigen, dafs das angewendete Salz nicht

vollkommen rein war; die beiden folgenden Platinbestimmungen lassen aber hinsichtlich der in Rede stehenden Base keinen Zweifel.

I. 0,1634 Grm. Platinsalz gaben 0,0444 Grm. Platin.

II. 0,1805 Grm. Platinsalz gaben 0,0488 Grm. Platin.

	I.	II.
Platinprocente	27,17	27,04.

Der Formel :

$$C_{20}\,H_{23}\,N,\ H\,Cl,\ Pt\,Cl_2 = \left.\begin{matrix} H \\ C_{10}\,H_{11} \\ C_{10}\,H_{11} \end{matrix}\right\}N,\ H\,Cl,\ Pt\,Cl_2$$

entsprechen folgende theoretische Werthe :

		Theorie		Versuch
1 Aeq.	chlorwasserstoffsaures Diamylamin	193,50	53,29	—
2 „	Chlor	71,00	19,54	—
1 „	Platin	98,68	27,17	27,10
1 „	Platinsalz	363,18	100,00.	

Einwirkung des Bromamyls auf Diamylamin.

Triamylamin.

Diese Base entsteht aus dem Diamylamin, wie letztere aus dem Amylamin. Man erhält sie jedoch sogleich vollkommen rein, wenn man Tetramylammoniumoxydhydrat — eine Verbindung, die ich sogleich weiter unten beschreiben werde — der Destillation unterwirft. Auf die eine oder die andere Art dargestellt, gleicht das Triamylamin in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften sehr dem Diamylamin. Es siedet jedoch bei einer höheren Temperatur, nämlich bei 257°.

Die Zusammensetzung wurde, wie die des Diamylamins, durch die Analyse des Chlorwasserstoffsäure- und des Platinsalzes festgestellt.

Ersteres ist ein sehr characteristisches Salz, welches sich alsbald als perlmutterglänzende Krystallmasse ausscheidet, wenn

man Triamylamin mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure zusammenbringt. Das Platinsalz schlägt sich als zähe Masse nieder, die allmälig krystallinisch erstarrt.

0,1022 Grm. chlorwasserstoffsaures Salz gaben 0,0551 Grm. Chlorsilber.

Der Formel :

$$C_{30}\,H_{33}\,N,\,H\,Cl = \left.\begin{matrix} C_{10}\,H_{11} \\ C_{10}\,H_{11} \\ C_{10}\,H_{11} \end{matrix}\right\} N,\,H\,Cl$$

entsprechen folgende Werthe :

	Theorie		Versuch
1 Aeq. Triamylamin	227,0	86,15	—
1 „ Chlorwasserstoffsäure .	36,5	13,85	13,73
1 „ Chlorwasserstoffs. Salz	263,5	100,00.	

Die folgenden Platinbestimmungen wurden mit drei verschiedenen Präparaten angestellt. Für I und II war das Triamylamin durch Einwirkung des Bromamyls auf Diamylamin dargestellt worden, für III durch Zersetzung des Tetramylammoniumoxydhydrats.

I. 0,327 Grm. Platinsalz gaben 0,075 Grm. Platin.

II. 0,2182 Grm. Platinsalz gaben 0,0500 Grm. Platin.

III. 0,3795 Grm. Platinsalz gaben 0,0860 Grm. Platin.

	I.	II.	III.
Platinprocente	22,90	22,91	22,66.

Die theoretischen Werthe der Formel :

$$C_{30}\,H_{33}\,N,\,H\,Cl,\,Pt\,Cl_2 = \left.\begin{matrix} C_{10}\,H_{11} \\ C_{10}\,H_{11} \\ C_{10}\,H_{11} \end{matrix}\right\} N,\,H\,Cl,\,Pt\,Cl_2$$

sind folgende :

	Theorie		Versuch
1 Aeq. chlorwasserstoffs. Triamylamin	263,50	60,82	—
2 „ Chlor	71,00	16,40	—
1 „ Platin	98,68	22,78	22,82
1 „ Platinsalz	433,18	100,00.	

Einwirkung des Jodamyls auf Triamylamin und Ammoniak.

Eine Mischung von Triamylamin und Jodamyl erstarrt nach drei- oder viertägigem Sieden zu fester, fettartiger Krystallmasse von Tetramylammoniumjodid. Ein ähnliches Resultat erfolgt, wenn man concentrirte Ammoniaklösung mit überschüssigem Jodamyl im Sieden erhält. Die Reaction geht aber nur sehr langsam von Statten und in keinem Falle trat die, die Amylverbindungen im Allgemeinen characterisirende Abnahme der Verwandtschaftskraft bestimmter hervor. Selbst nach mehrtägigem Sieden erschien das Volum des Jodamyls kaum vermindert; dann aber trat eine allmälige Veränderung ein, der schwere Amyläther erhob sich und schwamm auf der Lösung des neugebildeten Jodids. Nach vierzehntägigem Sieden begann die wässerige Lösung beim Erkalten krystallinisch zu erstarren, aber selbst nach drei Wochen erwies sich beim Oeffnen der Siederöhre die Reaction als unvollendet.

Die so erhaltene halbfeste Masse ward nunmehr der Destillation unterworfen, zuerst allein — um freies Jodamyl wieder zu gewinnen —, alsdann mit Kali, um Ammoniak und die niederen Amylbasen zu entfernen. Die zurückbleibende Flüssigkeit enthielt eine kleine Menge Tetramylammoniumjodid in Auflösung, welche beim Erkalten in fettartigen Blättern auskrystallisirte, der gröfsere Antheil aber bedeckte den Boden des Gefäfses in Gestalt einer schweren Oelschichte, welche beim Erkalten zu einer harten Masse vom Aussehen des Stearins erstarrte.

Das neue Jodid gleicht in seinen Haupteigenschaften den früher beschriebenen Verbindungen ähnlicher Art. Wie sie löst es sich, doch nur schwierig, in Wasser zu einer überaus bitteren Flüssigkeit, und wird daraus auf Zusatz eines Alkalis in krystallinischer Form wieder gefällt. Getrocknet nimmt das Jodid eine schwach gelbe Farbe an.

0,3890 Grm. Jodid gaben 0,2130 Grm. Jodsilber.

Die theoretischen Werthe der Formel :

Typus			*Ammoniumbasen*
	N (?)	Tetramethylammonium-oxydhydrat	$\left.\begin{matrix}C_2\,H_3\\C_2\,H_3\\C_2\,H_3\\C_2\,H_3\end{matrix}\right\}$ NO, HO
	N	Teträthylammonium-oxydhydrat	$\left.\begin{matrix}C_4\,H_5\\C_4\,H_5\\C_4\,H_5\\C_4\,H_5\end{matrix}\right\}$ NO, HO
		Methylotriäthylammoniumoxydhydrat	$\left.\begin{matrix}C_2\,H_3\\C_4\,H_5\\C_4\,H_5\\C_4\,H_5\end{matrix}\right\}$ NO, HO
		Amylotriäthylammoniumoxydhydrat	$\left.\begin{matrix}C_4\,H_5\\C_4\,H_5\\C_4\,H_5\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}$ NO, HO
	N	Tetramylammonium-oxydhydrat	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}$ NO, HO
	N	Methylodiäthylamyl-ammoniumoxydhydrat	$\left.\begin{matrix}C_2\,H_3\\C_4\,H_5\\C_4\,H_5\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}$ NO, HO
	N		
Ammoniak Amin $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	N	Triäthylophenylammoniumoxydhydrat	$\left.\begin{matrix}C_4\,H_5\\C_4\,H_5\\C_4\,H_5\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}$ NO, HO
	N	Methyläthylamylophenylammonium-oxydhydrat	$\left.\begin{matrix}C_2\,H_3\\C_4\,H_5\\C_{10}H_{11}\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}$ NO, HO
	N		
	N		
	} N		

$$C_{40}\ H_{44}\ N\ J = \left.\begin{matrix} C_{10}\ H_{11} \\ C_{10}\ H_{11} \\ C_{10}\ H_{11} \\ C_{10}\ H_{11} \end{matrix}\right\}\ N\ J$$

sind folgende :

	Theorie		Versuch
1 Aeq. Tetramylammonium	298,0	70,11	—
1 „ Jod	127,1	29,89	29,60
1 „ Jodid	425,1	100,00.	

Wird das Jodid mit Silberoxyd zum Sieden erhitzt, so entsteht eine alkalische, überaus bittere Lösung von Tetramylammoniumoxydhydrat. Letzteres ist aber in Wasser viel weniger löslich als die entsprechenden Methyl- und Aethylverbindungen, und verhält sich in dieser Beziehung zu letzteren etwa wie der Baryt zu Kali und Natron.

Setzt man zu der Lösung der Base Kalilauge, so steigt das Tetramylammoniumoxydhydrat in Gestalt einer Oelschicht auf die Oberfläche der Flüssigkeit. Dieselbe Scheidung erfolgt, wenn man die Lösung ziemlich weit abdampft; in letzterem Falle erstarrt das Oel allmälig zur Krystallmasse. Läfst man eine mäfsig concentrirte Lösung der Base einige Zeit lang in einem gegen Kohlensäure geschützten Gefäfse stehen, so schiefsen prächtige, vollkommen wohlausgebildete Krystalle an, oftmals einen Zoll lang und dick, welche nur wenig zerfliefslich sind und nur langsam Kohlensäure anziehen. Diese Krystalle sind Tetramylammoniumoxydhydrat, in Verbindung mit einer gewissen Menge Krystallwasser. Die Anzahl der Aequivalente habe ich noch nicht bestimmen können. Erwärmt man diese Krystalle, so schmelzen sie in ihrem Krystallwasser und liefern beim Abdampfen eine zähe, halbfeste, durchsichtige Masse von Tetramylammoniumoxydhydrat

$$\left.\begin{matrix} C_{10}\ H_{11} \\ C_{10}\ H_{11} \\ C_{10}\ H_{11} \\ C_{10}\ H_{11} \end{matrix}\right\}\ N\ O,\ HO.$$

Diese Substanz ist aufserordentlich zerfliefslich und stellt der gewöhnlichen Analyse beinahe unübersteigliche Hindernisse entgegen. Es gelang aber auf folgende Weise die Zusammensetzung dieses Körpers mit einiger Sicherheit zu ermitteln. Nachdem ich beobachtet hatte, dafs sich dieses Oxyd unter dem Einflufs der Wärme viel weniger leicht zerlegt, als die entsprechende Aethylverbindung, suchte ich den Hydratzustand desselben auf die Weise zu bestimmen, dafs eine gewogene Menge des Jodids mit Silberoxyd zersetzt und alsdann zur Trockne abgedampft wurde. Diefs geschah in einer im Wasserbade stehenden Flasche, durch welche mittelst eines Aspirators ein Strom durch Kalihydrat entwässerter Luft gesogen wurde. Durch Wägung des Rückstandes war die Menge des von dem Oxyde zurückgehaltenen Wassers gegeben. Das Resultat, obwohl nicht absolut genau — da selbst bei 100° mit den letzten Antheilen Krystallwasser eine kleine Menge Triamylamin entweicht, wefshalb das Trocknen nicht lange genug fortgesetzt werden konnte, —, läfst nichtsdestoweniger kaum einen Zweifel über die Natur des Rückstandes. In meinen Versuchen dieser Art wurden folgende Zahlen erhalten :

1,0610 Grm. Jodid hinterliefsen 0,8000 Grm. = 75,40 pC. Oxydhydrat.

Der Theorie nach hätten 74,10 pC. erhalten werden müssen.

Ich beabsichtige indefs, diesen Versuch bei einer niedrigeren Temperatur zu wiederholen und alsdann auch den Krystallwassergehalt der krystallisirten Base zu bestimmen. Das Monohydrat verwandelt sich alsbald wieder in das krystallinische, wenn man eine kleine Menge Wassers zusetzt.

Es wurde soeben erwähnt, dafs diese Base schon in dem Wasserbade eine kleine Menge Triamylamin liefert. Bei höherer Temperatur vollendet sich diese Reaction mit vollkommener Regelmäfsigkeit, indem sich mit der Base gleichzeitig ein brenn-

barer Kohlenwasserstoff entwickelt. Es kann kaum bezweifelt werden, dafs letzterer Amylen ist. Diese Substanz siedet schon bei einer sehr niedrigen Temperatur (39°) und wurde defshalb theilweise als Gas gesammelt. Ein anderer Theil löste sich dagegen in dem Triamylamin, von welchem er beim Sieden ausgetrieben wurde, nachdem die Base mittelst Chlorwasserstoffsäure fixirt worden war. Die Analyse des in dieser Reaction erhaltenen Triamylamins ist bereits oben (S. 23) erwähnt worden. Die Zerlegung des Tetramylammoniumoxydhydrats ist demnach der des entsprechenden Aethylkörpers vollkommen analog und durch folgende Gleichung dargestellt :

$$\left.\begin{matrix} C_{10}\,H_{11} \\ C_{10}\,H_{11} \\ C_{10}\,H_{11} \\ C_{10}\,H_{11} \end{matrix}\right\} N\,O,\,HO = 2\,HO + \left.\begin{matrix} C_{10}\,H_{11} \\ C_{10}\,H_{11} \\ C_{10}\,H_{11} \end{matrix}\right\} N + C_{10}\,H_{10}.$$

Die Amylbase zeichnet sich durch eine bemerkenswerthe Neigung aus, schön krystallisirte Salze zu bilden. Das Schwefelsäuresalz schiefst in langen haarartigen Fäden an, das Salpetersäuresalz in Nadeln. Das Oxalat bildet grofse, wohlausgebildete Platten, äufserst bitter und zerfliefslich. Das Chlorwasserstoffsäuresalz krystallisirt in palmzweigartigen Blättern; es ist ebenfalls zerfliefslich, aber weniger als das vorhergehende Salz.

Die Lösung des letzteren Salzes liefert mit Platinchlorid einen blafsgelben, käsigen Niederschlag, der sich allmälig in schöne orangegelbe Nadeln umsetzt.

0,2420 Grm. Platinsalz gaben 0,0475 Grm. Platin.

Der Formel :

$$C_{40}\,H_{44}\,N\,Cl,\,Pt\,Cl_2 = \left.\begin{matrix} C_{10}\,H_{11} \\ C_{10}\,H_{11} \\ C_{10}\,H_{11} \\ C_{10}\,H_{11} \end{matrix}\right\} N\,Cl,\,Pt\,Cl_2$$

entsprechen folgende Werthe :

			Theorie		Versuch
1	Aeq.	Tetramylammonium	298,00	59,21	—
3	„	Chlor	106,50	21,19	—
1	„	Platin	98,68	19,60	19,63
1	„	Platinsalz	503,18	100,00.	

Die Analyse dieses Salzes beschliefst den experimentalen Theil dieser Abhandlung, und ich ergreife diese Gelegenheit, der trefflichen Hülfe zu gedenken, welche mir mein Assistent Herr J. S. Brazier im Laufe dieser langen Untersuchung geleistet hat.

Es bleibt nun noch übrig in einige allgemeine Betrachtungen einzugehen, zu welchen die vorstehenden Versuche auffordern. Vorher aber scheint es zweckmäfsig, das gesammelte Material nochmals in übersichtlicher Kürze vorzuführen, was durch die beigeheftete Tabelle erreicht wird. Diese bedarf keines erläuternden Commentares; sie enthält sämmtliche in dieser und der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Basen und zeigt den molecularen Bau dieser Substanzen, so wie die Art und Weise, wie sie mit einander verkettet sind.

Aus den vorstehenden Versuchen ergiebt sich als allgemeines Resultat, dafs die Einwirkung der Bromide und Jodide der Alkoholradicale auf das Ammoniak die Bildung von *vier* verschiedenen Gruppen organischer Basen bedingt. Von diesen sind die Glieder dreier Gruppen, welche dem Ammoniak (H_3N) entsprechen, flüchtig, während die der vierten Gruppe, welche dem Ammoniumoxyd (H_4 NO) entspricht, sich bei der Einwirkung der Wärme zerlegen. Die Leichtigkeit, mit welcher die Glieder dieser letzten Klasse aus denen der vorhergehenden entstehen, und die einfache Rückbildung dieser aus der vierten Gruppe, macht letztere gewissermafsen zum Verbindungsglied zwischen den flüchtigen und nichtflüchtigen Alkaloïden. Ich lege gerade

auf diesen Punkt einigen Werth, da die Erreichung einer allgemeinen Methode, mittelst deren wir uns von den flüchtigen zu den nichtflüchtigen Basen erheben können, vielleicht den Weg zur Darstellung der natürlichen Alkaloïde, deren Constitution noch immer in Dunkel gehüllt ist, anbahnen dürfte.

Ich darf hier daran erinnern, dafs eine beträchtliche Anzahl der natürlichen Alkaloïde flüchtige Basen liefern, wenn man sie der Destillation unterwirft oder mit Kalihydrat behandelt, d. i. unter genau denselben Verhältnissen, unter welchen sich die *fixen gepaarten Ammoniumverbindungen*, welche ich in der vorstehenden Abhandlung beschrieben habe, in *flüchtige gepaarte Ammoniake* verwandeln. So liefern das Chinin, das Cinchonin, das Strychnin, das Pelosin unter ihren Zersetzungsproducten Leucolin (Chinolin), während das Piperin in Picolin (?) übergeht, und Morphin, Codeïn und Narcotin sich in wirkliche Alkoholbasen verwandeln, die beiden ersteren in Methylamin, die beiden letzteren in Propylamin *). Ich gebe gern es zu,

*) Wertheim, der Entdecker dieser Base, glaubt, dafs sie zu dem unbekannten Propylalkohol in derselben Beziehung stehe, welche zwischen dem Methylamin, Aethylamin und Amylamin auf der einen Seite und dem Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol auf der andern Seite obwaltet. Es verdient aber bemerkt zu werden, dafs die Formel $C_6 H_9 N$ dieser Verbindung, welche durch den Versuch gefunden wurde, nicht nur Propylamin, sondern auch Trimethylamin (und aufserdem noch Methyläthylamin) darstellt :

$$C_6 H_9 N = \left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_6 H_7 \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} C_2 H_3 \\ C_2 H_3 \\ C_2 H_3 \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} H \\ C_2 H_3 \\ C_4 H_5 \end{matrix}\right\} N.$$

In der Abwesenheit entscheidender Reactionen bleibt es zweifelhaft, welche dieser Formeln die Zusammensetzung der mittelst Natronkalk aus dem Narcotin erhaltenen Basen ausdrückt. Ich will hier erwähnen, dafs das nach Wertheim's Verfahren dargestellte Propylamin und die Flüssigkeit, welche Trimethylamin enthält — denn noch habe ich letzteres nicht völlig rein erhalten — beide in hohem Grade denselben eigenthümlichen Fischgeruch besitzen. Auch der Umstand verdient Beachtung, dafs das Propylamin unter den Zersetzungsproducten des *Codeïns* in der That mit Methylamin zusammen vorkommt.

daſs die obengenannten Umbildungen keineswegs so einfach sind als der Uebergang des Teträthylammoniumoxyds in Triäthylamin, denn in ersterem scheinen verschiedene Zersetzungen nebeneinander herzulaufen. Eine gewisse Analogie kann gleichwohl nicht geleugnet werden, obgleich sie sich, der gröſseren Zusammengesetztheit der natürlichen Basen wegen, noch nicht in einfacher Gleichung verfolgen läſst. In einigen Fällen aber tritt uns schon jetzt ein merkwürdiger Zusammenhang entgegen. Vergleichen wir die Formeln des Chinins und des Leucolins, so finden wir, daſs diese beiden Substanzen dieselbe elementare Differenz zeigen, welche wir zwischen dem Tetramethylammoniumoxydhydrat und dem Trimethylamin wahrgenommen haben.

$$\underbrace{C_{20}H_{12}NO_2}_{\text{Chinin.}} - C_2H_4O_2 = \underbrace{C_{18}H_8N}_{\text{Leucolin.}}$$

$$\underbrace{C_8H_{13}NO_2}_{\text{Tetramethylammoniumoxydhydrat.}} - C_2H_4O_2 = \underbrace{C_6H_9N}_{\text{Trimethylamin.}}$$

Nach dieser Beziehung, welche schon theilweise von Wertheim hervorgehoben wurde, sollte man fast erwarten, daſs die Einwirkung des Jodmethyls auf das Leucolin und sofortige Zersetzung des erhaltenen Jodids mit Silberoxyd uns auf diese Weise in den Stand setzen werde, das Leucolin in Chinin zurückzuverwandeln. Diese Metamorphose würde von groſsem Interesse seyn; denn da das Leucolin in ziemlich beträchtlicher Menge im Steinkohlentheer vorkommt, so würden sie uns in der That eine Quelle zur künstlichen Darstellung des Chinins eröffnen. Es sey hier erwähnt, daſs sich das Leucolin, das seiner Abneigung gegen krystallinische Formen halber berüchtigt ist, bei der Behandlung mit Jodmethyl schnell in eine schöne Krystallmasse verwandelt, welche ein neues Jodid

enthält *). Dieses Salz, dessen Untersuchung noch nicht vollendet ist, läfst sich in der That von dem jodwasserstoffsauren Chinin dem Ansehen nach nicht unterscheiden. Nichtsdestoweniger bin ich keineswegs sanguinisch in Absicht auf das Resultat dieses Versuches, indem das obige Formelspiel noch auf zu unsicherer Basis beruht. Weder die Formel des Chinins noch die des Leucolins ist über jeden Zweifel erhaben; nichtsdestoweniger ist die Darstellung des Methylleucolins ganz interessant, und ich werde das Studium dieser Verbindung vollenden, wäre es auch nur, um bei dieser Gelegenheit die Formel des Leucolins festzustellen.

Zum Schlusse mag noch die Frage erörtert werden, in wie weit die vorstehenden Untersuchungen mit den hergebrachten Ansichten über die Constitution der Ammoniaksalze stimmen. Ohne in die volle Argumentation der Anhänger der verschiedenen Betrachtungsweisen einzugehen, will ich nichtsdestoweniger daran erinnern, dafs, abgesehen von der Unmöglichkeit, das Ammonium selbst zu isoliren, die Instabilität seines Oxydes in der Regel als ein Haupteinwurf gegen die von Ampère erdachte und von Berzelius weiter ausgebildete Ammoniumtheorie geltend gemacht wird. Es verdient bemerkt zu werden, dafs sich Berzelius bestimmt dahin ausgesprochen hat, die Lösung des Ammoniakgases in Wasser müsse als eine Lösung von Ammoniumoxydhydrat angesehen wurden. Dieser Annahme, welche eine natürliche und logische Folgerung der bezeichneten Auffassungsweise ist, widersprechen bis zu einem gewissen Grade die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Lösung. Jederman weifs, dafs dieselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch in Wasser und Ammoniak zerfällt, und dafs sie den Character des letzteren (des Ammoniaks [H_3 N] als

*) Ein ganz ähnliches Resultat liefert das Coniin und Nicotin bei der Behandlung mit Jodäthyl.

solchen) in zu ungeschwächter Weise darbietet, um annehmen zu können, dasselbe habe eine so wesentliche Veränderung erlitten, wie doch seine Verwandlung in Ammoniumoxyd nothwendig voraussetzt. Unter diesen Umständen ist die Entdeckung einer Reihe basischer Verbindungen von einigem Interesse, welche in ihrer Zusammensetzung dem Ammoniumoxydhydrat entsprechen — von welchem sie sich nur dadurch unterscheiden, dafs sie an der Stelle des Wasserstoffs Methyl, Aethyl oder Amyl enthalten — und deren Verhalten mit unsern vorgefafsten Ansichten über die Natur des Ammoniumoxydes viel besser übereinstimmt. Hier finden wir einen sehr bestimmt ausgesprochenen Unterschied zwischen den Eigenschaften der gepaarten Ammoniake und der zugehörigen Ammoniumoxyde; letztere zeigen keinen Zug, welcher die Gegenwart der ersteren verrathen könnte, deren Eigenthümlichkeiten, Flüchtigkeit, Geruch, Geschmack u. s. w. sich völlig verloren haben; Ammoniak und Kali weichen in ihren Eigenschaften nicht mehr von einander ab als die gepaarten Ammoniake und ihre Ammoniumoxyde. Die Lösungen dieser neuen Oxyde lassen sich, wie wir gesehen haben, Stunden lang im Sieden erhalten, ohne sich zu zerlegen, und mehrere können wirklich im trocknen Zustande gewonnen werden. Es ist klar, dafs der eben angeführte Einwurf gegen die Ammoniumtheorie sich wenigstens nicht gegen die Theorie gepaarter Ammoniums geltend machen lassen kann. Wer aber möchte den Parallelismus dieser Substanzen mit dem Berzelius'schen Typus, mit dem Ammonium selbst in Frage stellen wollen?

Auf der andern Seite ist Vielen die Vorstellung schwer gefallen, dafs sich bei der Verbindung des Ammoniaks mit der Chlor- oder Bromwasserstoffsäure der Wasserstoff von dem Chlor und Brom — für welche er so grofse Anziehung hat — gewissermafsen trennen solle, um sich mit dem Ammoniak zu Ammonium zu vereinigen. Und sie waren um so weniger

geneigt, diese Vorstellung gelten zu lassen, da tägliche Erfahrung zeigt, dafs das angebliche Chlorid oder Bromid, welches auf diese Weise entstehen soll, unfähig ist sein Chlor oder Brom gegen Sauerstoff auszutauschen, ohne das additionelle Wasserstoffäquivalent wieder in der Form von Wasser zu verlieren. In andern Worten, die durch Kalk bewirkte Zerlegung des Salmiaks in Chlorcalcium, Wasser und Ammoniak liefs dieses Salz vielmehr als eine Verbindung von Ammoniak mit Chlorwasserstoffsäure erscheinen; denn im Sinne der Ammoniumtheorie müfsten wir in dieser Zerlegung zwei auf einander folgende Vorgänge annehmen, einmal die Umwandlung des Chlorids in Oxyd und dann die Spaltung des letzteren in Ammoniak und Wasser. Ich gebe zu, dafs die letztere Betrachtungsweise weniger einfach ist, allein ich glaube, dafs dieser kleine Nachtheil reichlich aufgewogen wird durch die allgemeinen Vorzüge der Ammoniumtheorie — insbesondere für die Zwecke des Unterrichtes —, durch die Leichtigkeit, mit der sie alle Zersetzungs- und Substitutionserscheinungen erklärt, und die Einfachheit, mit der sie vom Isomorphismus der Kalium- und Ammoniumverbindungen Rechenschaft ablegt, einer Thatsache, welche immer als eine Hauptstütze der Ammoniumtheorie betrachtet werden mufs. Aber ganz abgesehen davon wirft sich die Frage auf, welche der beiden Ansichten der Wahrheit am nächsten kommt, und hier ist eine vergleichende Betrachtung des Characters der gepaarten Ammoniumverbindungen von besonderem Interesse. In vieler Beziehung sind die Eigenschaften der letzteren bestimmter ausgesprochen und ihr Verhalten ist gerade in einigen Punkten klar und unzweideutig, in welchen uns das prototype Ammonium im Ungewissen läfst. In der Vereinigung des Triäthylamins mit Jodäthyl können wir kaum zweifeln, dafs das Aethyl wirklich das Jod verläfst, um sich inniger mit dem Triäthylamin zu verbinden, denn wir finden das erhaltene Jodid befähigt, sein Jod gegen Sauerstoff aus-

zutauschen, ohne dafs das neugebildete Oxyd augenblicklich wieder zerlegt wird, wie das Ammoniumoxyd. Im Gegentheil erweist sich dieses Oxyd mit einer bemerkenswerthen Stabilität begabt, obwohl es unter dem Einflusse einer höheren Temperatur dieselbe Umänderung erfährt, welche das Ammoniumoxyd im Augenblicke seiner Entstehung betrifft, in dem ein entsprechendes Ammoniak erzeugt wird. Und hier nöthigen uns unabweisbare Thatsachen, in der Zersetzung des Teträthylammoniumjodides durch Metalloxyde genau die beiden Phasen anzunehmen, deren Auftreten in der analogen Zerlegung des Ammoniumjodides uns der Einfachheit ermangelnd und unwahrscheinlich schien.

Aus der Annahme eines Ammoniums folgt keineswegs die Nothwendigkeit, dafs die verschiedenen mit dem Stickstoff vereinten Wasserstoffäquivalente mit gleicher Persistenz ihren Platz behaupten. Unzweideutige Facta zwingen uns, für das vierte Wasserstoffäquivalent eine eigenthümliche Beweglichkeit gelten zu lassen, und es ist eben diese Leichtigkeit, mit welcher das vierte Aequivalent in mannichfaltiger Form austreten kann, welche die Hauptstütze der Ammoniaktheorie ausmacht. In den Verbindungen, welche durch den Eintritt von Radicalen an die Stelle des Wasserstoffs entstehen, beobachten wir gleichfalls noch diese Beweglichkeit des vierten Wasserstoffäquivalentes oder des Radicals, welches es vertritt, obwohl weniger auffallend als in dem Typus selbst. Die Zersetzung der Ammoniumbasen unter dem Einflusse der Wärme ist in dieser Beziehung besonders interessant. Das Teträthylammoniumoxyd verliert, wie wir gesehen haben, sein viertes Aethyläquivalent in der Form von Aethylen, ein Verhalten, welches sich im Sinne der Ammoniaktheorie durch die Formel :

$$\left.\begin{matrix} C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \end{matrix}\right\} N,\ C_4\,H_5\,O,\ HO$$

wiedergeben liefse. Alsdann würde die Zusammensetzung des Jodids durch die Formel

$$\left.\begin{matrix} C_4\ H_5 \\ C_4\ H_5 \\ C_4\ H_5 \end{matrix}\right\} N,\ C_4\ H_5\ J$$

dargestellt seyn, einen Ausdruck, welcher überdiefs mit der Bildungs- und Zersetzungsweise dieses Salzes in Uebereinstimmung ist. Allein verfolgen wir diese Betrachtung noch einen Schritt weiter. Durch die Verbindung des Triäthylamins mit Jodamyl erhalten wir ein neues Jodid, welches, der obigen Formel entsprechend, durch den Ausdruck

$$\left.\begin{matrix} C_4\ H_5 \\ C_4\ H_5 \\ C_4\ H_5 \end{matrix}\right\} N,\ C_{10}\ H_{11}\ J$$

ausgedrückt werden mufs. Durch Silberoxyd geht dieses Jodid in ein entsprechendes Oxyd über, allein dieses läfst sich nicht länger durch die Formel

$$\left.\begin{matrix} C_4\ H_5 \\ C_4\ H_5 \\ C_4\ H_5 \end{matrix}\right\} N,\ C_{10}\ H_{11}\ O,\ HO$$

ausdrücken; denn der Wärme unterworfen entwickelt diese Verbindung Aethylen, woraus hervorgeht, dafs in diesem Falle kein Amylatom, sondern ein Aethylatom sich im beweglichen Zustande befindet, wenn ich mich so ausdrücken darf, und dafs man sie vielmehr

$$\left.\begin{matrix} C_4\ H_5 \\ C_4\ H_5 \\ C_{10}\ H_{11} \end{matrix}\right\} N,\ C_4\ H_5\ O,\ HO$$

schreiben mufs. Sollen wir aber in dem Jodid eine andere Ordnungsweise der Atome gelten lassen, als in dem Oxyde? Oder sollen wir uns zu der Formel

$$\left.\begin{matrix} C_4\ H_5 \\ C_4\ H_5 \\ C_{10}\ H_{11} \end{matrix}\right\} N,\ C_4\ H_5\ J$$

bequemen, welche wieder mit der Bildungsweise dieses Körpers nicht im Einklang zu bringen ist?

Diese Betrachtungen zeigen, dafs, was auch immer die Lagerungsweise der Molecule im Ammonium seyn möge, eine Umordnung derselben bei dem Eintritte des vierten Wasserstoffäquivalents oder seines Vertreters in die Verbindung anzunehmen ist. Diese Umlagerung tritt bei den Ammoniumbasen, welche verschiedene Radicale enthalten, am deutlichsten hervor. Aber selbst bei den niederen Gliedern dieser Reihen, bei den Ammoniakbasen, läfst sich diese Umordnung in deutlicher Weise verfolgen, denn so lange noch basischer Wasserstoff des Ammoniakskelettes vorhanden ist, tritt dieser in den Zustand, welchen ich oben den der Beweglichkeit genannt habe, sobald das Ammoniak durch Aufnahme eines weiteren Radicaläquivalentes in ein Ammonium übergeht. Das Bromäthylammonium, welches sich durch die Vereinigung des Ammoniaks mit Bromäthyl bildet, liefert bei der Zersetzung mittelst eines Metalloxydes Metallbromid, Wasser und Aethylammoniak, indem sich das im ersten Augenblicke gebildete Aethylammoniumoxyd alsbald, ähnlich wie das Ammoniumoxyd selbst, zerlegt. Es ist dieser nachherigen Zersetzung zu lieb, dafs wir die Bildung des Aethylammoniumbromids durch die Gleichung

$$H_3\,N + C_4\,H_5\,Br = C_4\,H_5,\,H_2,\,N,\,H\,Br$$

und nicht durch die Gleichung

$$H_3\,N + C_4\,H_5\,Br = C_4\,H_5,\,H_3,\,N,\,Br$$

auszudrücken gewöhnt sind.

Im Vorstehenden habe ich einige der Gründe angeführt, welchem ich bestimmen, die neugefundenen Körper im Sinne der Ammoniumtheorie zu betrachten. Es braucht kaum erwähnt zu werden, dafs ein solcher Schritt, als unausbleibliche Folge, die Nothwendigkeit nach sich zieht, die Verbindungen der niederen Basen, welche ich zum grofsen Theil schon in einer früheren Abhandlung beschrieben habe, von demselben Standpunkte

aus zu betrachten. Es würde inconsequent seyn, noch ferner von chlorwasserstoffsaurem Aethylamin oder bromwasserstoffsaurem Diäthylamin zu sprechen; diese Verbindungen müssen fortan Aethylammoniumchlorid und Diäthylammoniumbromid heifsen, indem sie nichts anderes als intermediäre Substitutionsglieder sind, welche zwischen dem Typus selbst und dem Endproducte der Substitution auftreten. Fafst man die verschiedenen Chloride der Aethylammoniumgruppe in diesem Sinne auf, so gelangen wir zu folgender Reihe:

Ammoniumchlorid . . . $H_4\ N\ Cl$

Aethylammoniumchlorid . $\left.\begin{matrix}H_3\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N\ Cl$

Diäthylammoniumchlorid . $\left.\begin{matrix}H_2\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}N\ Cl$

Triäthylammoniumchlorid . $\left.\begin{matrix}H\\(C_4H_5)_3\end{matrix}\right\}N\ Cl$

Teträthylammoniumchlorid . $(C_4H_5)_4\ N\ Cl$.

Nimmt man die Idee eines Ammoniums einmal auf, so sollte man sie in der allgemeinsten Form gelten lassen und nach allen Richtungen so weit wie möglich verfolgen. Ich pflichte daher in jeder Beziehung den Chemikern bei, welche die Salze von Reiset's zweiter Base als Platammoniumverbindungen

$$\left.\begin{matrix}H_3\\Pt\end{matrix}\right\}N\ X$$

betrachten, welche das schwefelsaure Silberoxyd-Ammoniak nach der Formel

$$\left.\begin{matrix}H_3\\Ag\end{matrix}\right\}N,\ SO_4$$

zusammengesetzt, als Argentammoniumsulfanid, und das Kupferchlorid-Ammoniak als Cuprammoniumchlorid

$$\left.\begin{matrix}H_3\\Cu\end{matrix}\right\}N\ Cl$$

ansehen. Allein ich möchte noch weiter gehen und einer groſsen Reihe von Quecksilberverbindungen, welche gewöhnlich unter einem andern Gesichtspunkt betrachtet werden, eine ganz analoge Constitution vindiciren. Seit uns die genauen Versuche Kane's mit der wahren Zusammensetzung des weiſsen Präcipitates bekannt gemacht haben, sind die Chemiker gewohnt, diese Verbindung als eine Doppelverbindung von Quecksilberamid mit Quecksilberchlorid anzusehen

$$Hg\,H_2\,N,\ Hg\,Cl,$$

allein wir dürfen sie mit demselben Rechte als Dimercurammoniumchlorid

$$\left.\begin{matrix}H_2\\Hg_2\end{matrix}\right\}N\,Cl$$

auffassen; sie würde alsdann dem Diäthylammoniumchlorid entsprechen.

In den von Millon beschriebenen Salzen lieſse sich das Dimercurammonium mit 2 Aeq. Quecksilberoxyd vereint annehmen, wenn wir nicht vorziehen, in diesen Verbindungen wasserhaltige Tetramercurammoniumsalze zu erkennen. Ich bin im Augenblick mit einigen Versuchen beschäftigt, welche dieser Frage gewidmet sind. Auch die anderen Glieder der Quecksilberreihe scheinen nicht zu fehlen. Mitscherlich's bekannte Granatdodekaëder erscheinen uns als Mercurammoniumchlorid

$$\left.\begin{matrix}H_3\\Hg\end{matrix}\right\}N\,Cl.$$

Plantamour's Quecksilberstickstoff wird zum Trimercuramin, und die rothe Verbindung, welche Mitscherlich durch Erhitzen des weiſsen Präcipitates erhielt, gestaltet sich zu einem Doppelsalze von Quecksilberchlorid mit Tetramercurammoniumchlorid

$$Hg_4\,N\,Cl,\ Hg\,Cl.$$

Der Ammoniumtypus läſst sich sogar in einer Reihe von Verbindungen enthüllen, denen man bisher eine sehr verschiedene Constitution unterlegt hat. Ich meine die Verbindungen der Metallsalze mit mehr als einem Aequivalent Ammoniak.

Platinchlorür verbindet sich mit zwei Aequivalenten Ammoniak zu dem Chlorid von Reiset's erster Base; in derselben Weise vereinigen sich schwefelsaures Kupferoxyd und salpetersaures Silberoxyd beide mit zwei Aequivalenten Ammoniak, und letzteres selbst mit drei Aequivalenten. Diese Körper, obwohl sie zwei oder sogar drei Aequivalente Stickstoff enthalten, lassen sich gleichwohl noch immer als Ammoniumverbindungen ansehen, wenn wir auf sie eine interessante Bemerkung Graham's anwenden, nämlich dafs das Ammoniak, wenn es mit einem wasserstoffhaltigen Körper zusammentritt, sich stets als Ammonium betrachten läfst, welches ein Aequivalent Wasserstoff vertritt. In dieser Weise aufgefafst, nehmen die Formeln der oben angeführten Salze die folgende Gestalt an

Reiset's erstes Chlorid	$\left.\begin{matrix}H_2\\ Pt\\ (H_4\,N)\end{matrix}\right\}N\,Cl$	Ammonioplat-ammoniumchlorid
Schwefelsaures Kupferoxyd mit zwei Aeq. Ammoniak	$\left.\begin{matrix}H_2\\ Cu\\ (H_4\,N)\end{matrix}\right\}N\,SO_4$	Ammoniocupram-moniumsulfanid
Salpetersaures Silberoxyd mit zwei Aeq. Ammoniak	$\left.\begin{matrix}H_2\\ Ag\\ (H_4\,N)\end{matrix}\right\}N\,NO_6$	Ammoniargent-ammoniumnitranid
Salpetersaures Silberoxyd mit drei Aeq. Ammoniak	$\left.\begin{matrix}H\\ Ag\\ (H_4N)_2\end{matrix}\right\}N\,NO_6$	Diammoniargent-ammoniumnitranid.

Ich gebe gern zu, dafs hier die Theorie dem Versuche etwas vorauseilt, und dafs wir vielleicht in unserer Bewunderung für das Ammonium zu weit gehen; immerhin aber verdient es Beachtung, dafs unter den vielen Metallsalzen, welche Heinrich Rose in ihrem Verhalten zum Ammoniak untersucht hat, kein einziges ist, welches mehr als vier Aequivalente Ammoniak aufnimmt; eine Zahl, welche im Sinne der oben angeführten Ansicht noch immer zulässig ist.

Chemische Untersuchungen über das Gold;
von *E. Fremy* *).

Unter allen Metallen, welche leicht rein darzustellen sind, ist das Gold das von den Chemikern am wenigsten untersuchte; die Reihe der Oxyde dieses Metalls ist offenbar unvollständig, und die Verbindungen, welche die Oxyde des Goldes mit den Säuren oder den Alkalien eingehen können, sind kaum bekannt.

Die chemische Untersuchung des Goldes bietet indessen grofses Interesse, denn dieses strebt, ähnlich dem Arsen, Bor oder Silicium, durch Vereinigung mit Sauerstoff vorzugsweise Säuren zu bilden.

Ich habe die Absicht, nacheinander die wichtigsten Verbindungen des Goldes, wie z. B. den Cassius'schen Goldpurpur und das Knallgold, zu untersuchen. Die hier vorliegende Abhandlung soll die Zusammensetzung und die Eigenschaften der goldsauren Salze kennen lehren.

Das Goldoxydul Au_2O wird bekanntlich dargestellt, indem man Goldchlorür, welches durch mäfsiges Erwärmen des Goldchlorids erhalten wird, mit Kalilösung behandelt.

Da ich eine gewisse Menge Goldoxydul darzustellen hatte, wollte ich das zu seiner Bereitung dienende Chlorür untersuchen; letztere Verbindung war mit grofser Sorgfalt dargestellt worden. Ich hatte sie von den letzten Spuren Chlorid, welche mit Hartnäckigkeit zurückgehalten werden, vollständig befreit; sie war indefs nicht allzulange ausgewaschen worden, was Zersetzung hätte bewirken können. Ich gebe hier die Resultate der Analyse des Goldchlorürs:

		in pC.
Goldchlorür	0,232	—
Gold . .	0,197	84,91
Chlor . .	0,035	15,09
		100,00.

*) Ann. de chim. et de phys. [3] XXXI, 478.

Die Formel $Au_2 Cl$ verlangt 15,29 pC. Chlor und 84,71 Gold. Meine Analyse bestätigt also vollkommen diese für das Goldchlorür allgemein angenommene Formel.

Behandelt man das Goldchlorür mit Kali, so bleibt ein Theil des durch Zersetzung des Goldchlorürs entstehenden Oxyduls während einiger Zeit in dem überschüssigen Kali gelöst, und färbt die Flüssigkeit.

Ich versuchte, Verbindungen von Goldoxydul und Alkalien isolirt darzustellen, aber alle Versuche in dieser Richtung blieben erfolglos. Versucht man, diese Verbindungen, selbst im luftleeren Raume, zu concentriren, so zersetzt sich das Goldoxydul, und man erhält goldsaures Kali, KO, $Au_2 O_3$, und metallisches Gold schlägt sich nieder. Das Goldoxydul verhält sich hier wie das Zinnoxydul, welches bei Gegenwart von überschüssigem Alkali sich zu metallischem Zinn und zinnsaurem Kali zersetzt.

Goldsäure.

Zur Darstellung der Goldsäure empfiehlt man gewöhnlich Pelletier's Verfahren, welches auf der Zersetzung der goldsauren Magnesia durch Salpetersäure beruht, oder Figuier's Verfahren, welches auf die Einwirkung des kohlensauren Natrons auf Goldchlorid gegründet ist.

Da ich weifs, dafs mehrere Chemiker bei der Darstellung der Goldsäure ziemlich grofsen Schwierigkeiten begegneten, und dafs es schwierig ist, nach den erwähnten Verfahrungsweisen alkalifreie Goldsäure zu erhalten, will ich die von mir zur Darstellung sehr reiner Goldsäure angewendete Bereitungsweise mittheilen.

Ich behandele das Goldchlorid mit einer Lösung von reinem Kali, durch welche es zersetzt wird. Wenn die Flüssigkeit concentrirt ist, färbt sie sich zuerst rothbraun und läfst dann einen gelben amorphen Körper fallen, welchen man für Gold-

säure halten könnte. Er ist diefs indessen nicht, denn bei dem Waschen löst er sich zuletzt in dem Wasser vollständig auf.

Ich setze der Flüssigkeit hinlänglich viel Kali zu, um den Niederschlag wieder vollständig zu lösen, und lasse sie während etwa einer Viertelstunde sieden. Die zuerst dunkelbraune Flüssigkeit entfärbt sich nach und nach und wird hellgelb. Das Goldchlorid wird während des Siedens und bei einem grofsen Ueberschufs von Kali vollständig zu goldsaurem Kali.

Bei Vernachlässigung der soeben angegebenen Vorsichtsmafsregeln würde es unmöglich seyn, ein reines Präparat zu erhalten. So ist es mir einigemal begegnet, das Sieden zu unterbrechen, wenn die Flüssigkeit noch intensiv rothgefärbt war, und dann die Lösung zur Abscheidung der Goldsäure mit einer Säure zu behandeln. Der Niederschlag zeigte wohl einige Eigenschaften der Goldsäure, aber bei fortgesetztem Waschen löste er sich in Wasser und bei der Analyse ergab sich, dafs er noch Chlor enthielt.

Ich vermuthe nach dem im Vorstehenden Mitgetheilten, dafs das Kali bei seiner Einwirkung auf Goldchlorid das letztere in ein gelbes Oxychlorid verwandelt, welches sich in dem Kali zu einer braungelben Flüssigkeit löst und aus dieser Lösung durch Säuren gefällt wird. Dieses Oxychlorid unterscheidet sich von der Goldsäure durch seine Löslichkeit in reinem Wasser; es verwandelt sich übrigens unter dem Einflufs eines Ueberschusses von Alkali leicht in goldsaures Kali. Ich habe stets wahrgenommen, dafs bei dem Sieden des Goldchlorids mit Kali behufs der Darstellung des goldsauren Kalis in dem Augenblick, wo die Flüssigkeit sich entfärbte, sich ein schwarzer Niederschlag bildete, welcher nur fein zertheiltes Gold ist und den ich ganz und gar mit Platinschwarz vergleichen möchte; diese Reduction kann auf der Gegenwart organischer Substanzen beruhen, welche oft in dem Kali enthalten sind, oder eher auf der Zersetzung einer gewissen Menge Goldchlorür, das dem Chlorid

beigemengt ist und bei der Einwirkung der Alkalien goldsaures Alkali und einen Niederschlag von fein zertheiltem Gold giebt.

Wenn man das goldsaure Kali nach der eben angegebenen Methode dargestellt hat, so handelt es sich darum, die Goldsäure daraus zu isoliren; zu diesem Ende setze ich zu der Flüssigkeit Schwefelsäure in schwachem Ueberschufs, welche die Goldsäure fällt; der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen, bis das Waschwasser mit Barytsalzen keinen Niederschlag giebt. Ich betrachte die so erhaltene Goldsäure nicht als vollkommen rein; sie enthält noch eine kleine Menge Kali, deren Gegenwart sich durch Erhitzen der Goldsäure nachweisen läfst; die Goldsäure wird dabei zersetzt, und es bleibt in diesem Falle ein Rückstand von metallischem Gold, der bei Behandlung mit Wasser dasselbe alkalisch macht.

Um der Goldsäure die letzten Spuren Kali zu entziehen, behandele ich sie mit sehr concentrirter Salpetersäure, welche die Goldsäure, wie Proust gezeigt hat, leicht auflöst. Setzt man dann zu dieser Auflösung eine gewisse Menge Wasser, so wird die Goldsäure sogleich niedergeschlagen und kann durch hinlänglich lange fortgesetztes Waschen vollkommen rein erhalten werden *).

Die Goldsäure zeigt in sehr bestimmter Weise die allgemeinen Eigenschaften der metallischen Säuren; sie verbindet sich fast mit allen Basen und ist in den meisten Säuren unlöslich.

*) Ich habe obige Methode auch zur Darstellung des Platinoxyds angewendet; ich lasse Platinchlorid mit einem grofsen Ueberschufs von Aetznatron sieden, und zersetze dann die Verbindung des Platinoxyds mit dem Alkali durch Essigsäure; das Platinoxyd schlägt sich mit nankingelber Farbe nieder. Das so dargestellte Oxyd ist ein Hydrat; es löst sich unmittelbar in Kali und in Natron; es war mir bis jetzt unmöglich, krystallisirte Verbindungen von Platinchlorid mit Basen zu erhalten.

Die concentrirte Salpetersäure löst sie indessen vollständig, aber die so erhaltene Flüssigkeit darf nicht als eine wahre salzartige Verbindung von Goldsäure und Salpetersäure betrachtet werden. Ich habe mich in der That vergewissert, dafs diese Flüssigkeit bei dem Abdampfen im luftleeren Raume keine Krystalle giebt, und dafs nach der Entwicklung der überschüssigen Salpetersäure die Goldsäure sich niederschlägt. Diese Lösung von Goldsäure in Salpetersäure läfst bei Zusatz von Wasser die Goldsäure fallen, und bei hinlänglicher Verdünnung der Flüssigkeit bleibt keine Spur der Goldsäure in Lösung.

Die Goldsäure löst sich unmittelbar in Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure; läfst man sie mit Jodwasserstoffsäure sieden, so findet eine Reduction der beiden Säuren statt; es entwickeln sich Joddämpfe und metallisches Gold schlägt sich nieder.

Die Fluorwasserstoffsäure löst keine Spur Goldsäure auf; sie verhält sich in dieser Beziehung wie eine wahre Sauerstoffsäure. In einer Arbeit über die Fluorverbindungen, welche ich nächstens veröffentlichen werde, komme ich auf diese interessante Thatsache zurück.

Die Goldsäure löst sich schnell in Kali und in Natron; ich habe mit Sorgfalt das goldsaure Kali untersucht, dessen hauptsächlichste Eigenschaften ich hier beschreiben will.

Goldsaures Kali.

Ich erhielt das goldsaure Kali krystallisirt, indem ich eine Auflösung von reiner Goldsäure in reinem und schwach überschüssigem Kali erst über freiem Feuer und dann im luftleeren Raume eindampfte; wenn die Flüssigkeit sehr concentrirt ist, krystallisirt das goldsaure Kali in kleinen warzenförmig gruppirten Nadeln, die nur sehr schwach gelblich gefärbt sind; oft gesteht die Flüssigkeit bei schwacher Bewegung zu einer Masse. Um die Krystalle von goldsaurem Kali von einer gewissen Menge

freien oder kohlensauren Kalis zu befreien, welches ihnen oft anhängt, mufs man sie schnell mit kaltem destillirtem Wasser waschen oder besser umkrystallisiren; die Krystalle werden dann auf unglasirtes Porcellan gelegt und in dem luftleeren Raume getrocknet.

Während des Abdampfens des goldsauren Kalis schlägt sich gewöhnlich eine gewisse Menge metallischen Goldes nieder, welches man durch Decantiren trennt.

Das goldsaure Kali ist sehr löslich in Wasser und theilt demselben eine schwach gelbliche Färbung mit; es reagirt stark alkalisch; fast alle organischen Körper reduciren das goldsaure Kali und verursachen eine Fällung von metallischem Gold; es war mir unmöglich, durch Mäfsigung der Einwirkung der reducirenden Substanzen auf das goldsaure Kali Verbindungen von Kali mit solchen Oxyden des Goldes zu erhalten, welche weniger Sauerstoff enthalten als die Goldsäure.

Bei gelindem Erhitzen zersetzt sich das goldsaure Kali mit einer Art von Decrepitiren, entwickelt Sauerstoff und Wasser, und hinterläfst einen Rückstand von metallischem Gold und Kali, welcher gewöhnlich Kaliumhyperoxyd enthält.

Die Analyse des goldsauren Kalis bietet keine Schwierigkeiten; wenn man dieses Salz in einer Röhre erhitzt, die mit einer kleinen graduirten Glocke in Verbindung steht, kann man direct die in der Goldsäure enthaltene Menge Sauerstoff ermitteln; der Rückstand, welcher aus metallischem Golde und Kali besteht, wurde nach dem gewöhnlichen Verfahren analysirt. Das Salz gab bei der Analyse folgende Resultate

		in pC.
Goldsaures Kali	0,304	—
Wasser . . .	0,043	14,1
Gold	0,186	61,1
Kali	0,051	16,7
Sauerstoff . .	0,023	7,5.

Giebt man dem krystallisirten goldsauren Kali die Formel $KO, Au_2 O_3, 6 HO$, so berechnen sich nach dieser

Gold	61,09
Kali	16,78
Sauerstoff . .	7,46
Wasser . . .	14,67
	100,00.

Man kann also annehmen, dafs in den neutralen goldsauren Salzen das Verhältnifs des Sauerstoffs in der Säure zu dem in der Basis wie 3 zu 1 ist.

Das goldsaure Kali giebt mit den meisten Metallsalzen unlösliche Niederschläge; diese goldsauren Salze sind also unlöslich in Wasser. Mehrere unlösliche goldsaure Salze lösen sich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels; so erhält man durch Zusatz von Chlorcalcium zu goldsaurem Kali einen weifsen Niederschlag von goldsaurem Kalk, welcher sich vollständig in Chlorcalcium auflöst.

Das goldsaure Kali kann als Bad zur electrischen Vergoldung dienen, aber es kann nicht angewendet werden, um durch blofses Eintauchen (au trempé) zu vergolden. Bringt man eine Kupferplatte in eine heifse Auflösung von goldsaurem Kali, so schlägt sich das Gold als schwarzes Pulver nieder und haftet nicht an dem Kupfer. Es ist defshalb wahrscheinlich, dafs bei dem Vergolden durch Eintauchen nach dem Verfahren von Elkington und Ruolz die Goldverbindung, welche sich durch die Einwirkung von zweifach-kohlensaurem Alkali auf Goldchlorid bildet, nicht goldsaures Kali ist.

Einwirkung des schwefligsauren Kalis auf das goldsaure Kali.

Das schwefligsaure Kali, welches das Goldchlorid bekanntlich so leicht reducirt, wirkt auf das goldsaure Kali in einer ganz besondern Weise ein. Wenn man zu einer vorher alkalisch gemachten Lösung von goldsaurem Kali schwefligsaures

Kali tropfenweise zusetzt, färbt sich die Flüssigkeit zuerst braun und fast zugleich scheidet sich ein Salz ab, welches in schönen gelben Nadeln krystallisirt. Ich bezeichne dieses Salz als *goldschwefligsaures Kali*.

Das goldschwefligsaure Kali ist fast unlöslich in alkalischer Flüssigkeit, aber in Berührung mit reinem Wasser löst es sich unter Zersetzung, entwickelt schweflige Säure und giebt zuerst eine farblose Lösung, aus welcher sich später metallisches Gold abscheidet.

Bringt man goldschwefligsaures Kali mit siedendem Wasser zusammen, so geht die soeben beschriebene Zersetzung viel rascher vor sich, und die Wandungen des Glasgefäfses überziehen sich mit einer glänzenden Goldschicht.

Die Säuren zersetzen das goldschwefligsaure Kali sogleich, wobei sich schweflige Säure entwickelt und metallisches Gold niedergeschlagen wird.

Die organischen Substanzen reduciren das goldschwefligsaure Kali.

Wenn dieses Salz im luftleeren Raume getrocknet ist, kann man es in wohl verstopften Gläsern 2 bis 3 Monate lang aufbewahren, aber es war mir unmöglich, es längere Zeit hindurch unzersetzt zu erhalten. Ich beobachtete stets, dafs die von mir dargestellten Proben von goldschwefligsaurem Kali sich zersetzten, selbst in zugeschmolzenen Glasröhren; in diesem Falle entwickelt das Salz schweflige Säure und bildet eine schwärzliche Masse, welche hauptsächlich aus metallischem Gold und schwefelsaurem Kali besteht.

Ich habe die Einwirkung anderer Reagentien auf das goldschwefligsaure Kali nicht untersucht, weil dieses Salz sich schon mit Wasser zersetzt.

Das goldschwefligsaure Kali zersetzt sich lebhaft bei dem Erhitzen; es läfst in diesem Fall einen Rückstand von metallischem Gold und schwefelsaurem Kali.

Durch Behandlung des goldschwefligsauren Kalis mit concentrirter Salpetersäure, und durch Erhitzen desselben, war es mir leicht, nach den gewöhnlichen Verfahrungsweisen die Bestandtheile dieses Salzes, das Gold, den Schwefel und das Kali, zu bestimmen. Diese Analysen führten mich zu folgenden Resultaten:

1)	0,326	Salz gaben	0,085	Gold	= 26,0	pC.
2)	0,231	„ „	0,060	„	= 25,9	„
1)	0,326	„ „	0,0617	Schwefel	= 18,6	„
2)	0,231	„ „	0,0412	„	= 17,8	„
	0,326	„ „	0,097	Kali	= 29,6	„

Diese Zahlen stimmen ziemlich gut mit der folgenden Formel

$$(KO)_5\ (SO_2)_8,\ Au_2\ O_3,\ 5\ HO,$$

welche 25,9 pC. Gold, 16,9 Schwefel und 31,1 Kali fordert.

Die Differenzen zwischen den durch den Versuch gefundenen und den von der Theorie verlangten Zahlen beruhen auf einer kleinen Menge fremder Substanzen, welche zwischen den Krystallen des goldschwefligsauren Kalis eingelagert bleiben; es kann nicht anders seyn, denn wie oben bemerkt, zersetzt sich dieses Salz in reinem Wasser und bleibt nur in alkalischer Flüssigkeit unzersetzt. Um es zu reinigen, mufs man es zwischen porösen Körpern pressen, und diese Art von Reinigung ist immer unvollkommen.

Sucht man zu bestimmen, in welcher Weise die Elemente des goldschwefligsauren Kalis geordnet sind, so sieht man, dafs dieses Salz durch die zwei folgenden Formeln dargestellt werden kann

$$Au_2\ O_3,\ (SO_2)_3 + 5\ (KO,\ SO_2) + 5\ HO$$

$$(KO,\ Au_2\ O_3) + 4\ [KO,\ (SO_2)_2] + 5\ HO.$$

Nach der ersteren Formel wäre das goldschwefligsaure Kali eine Verbindung von neutralem schwefligsaurem Kali mit neutralem schwefligsaurem Goldoxyd.

Aber alle Reactionen dieses sonderbaren Salzes gehen darauf hin, zu beweisen, dafs das Gold, der Sauerstoff und der Schwefel sich darin in einer Weise geordnet finden, welcher jene Formel nicht entspricht.

Es ist in der That schwer, anzunehmen, dafs die Goldsäure, welche sich mit Sauerstoffsäuren nicht verbindet und welche selbst sich wie eine wahre Säure verhält, sich gerade mit der schwefligen Säure verbinden könne, durch die sie so leicht reducirt wird.

Die zweite Formel zeigt, dafs das goldschwefligsaure Kali betrachtet werden kann als eine Verbindung von 1 Aequivalent goldsaures Kali mit 4 Aeq. zweifach-schwefligsaurem Kali.

Berücksichtigt man übrigens die Entstehungsweise, die Eigenschaften und die Zusammensetzung des goldschwefligsauren Kalis, so wird man geneigt, dieses Salz als eine Verbindung zu betrachten von Kali und einer ternären Säure, die aus Gold, Schwefel und Sauerstoff besteht, und es folglich als den Verbindungen nahestehend anzusehen, die ich durch Zusammenbringen der schwefligsauren und salpetrigsauren Salze erhalten und als sulfazotsaure Salze *) bezeichnet habe.

Ich will versuchen, diese sonderbare Analogie hier hervorzuheben.

1) Man bereitet die sulfazotsauren Salze, indem man schwefligsaures Kali mit salpetrigsaurem Kali KO, NO_3 zusammenbringt. Ich habe ebenso das goldschwefligsaure Kali erhalten, indem ich das schwefligsaure Kali auf das goldsaure Kali KO, Au_2 O_3 einwirken liefs.

2) In den sulfazotsauren Salzen sind die allgemeinen Eigenschaften der salpetrigsauren Salze und der schwefligsauren Salze gleichsam maskirt; es ist ebenso bei dem goldschwefligsauren Kali; diese Verbindung zeigt weder die Farbe, noch die haupt-

*) Vergl. diese Annalen LVI, 315. D. R.

sächlichsten Eigenschaften der Goldsalze, und der Goldgehalt tritt erst bei dem Glühen hervor.

3) Die sulfazotsauren Salze sind sehr unbeständig; sie zersetzen sich bei gewöhnlicher Temperatur freiwillig. Einwirkung der Säuren, Sieden während nur weniger Augenblicke bewirken gleichfalls ihre Zersetzung. Die Alkalien machen sie im Gegentheil viel beständiger. Man findet dieselben Eigenschaften bei dem goldschwefligsauren Kali.

Man kann also sagen, dafs das goldschwefligsaure Kali eine Art von sulfazotsaurem Salz ist, in welchem der Stickstoff durch Gold ersetzt wäre.

Die Existenz der sulfazotsauren Salze und des goldschwefligsauren Kalis wird mich übrigens veranlassen, zu suchen, ob andere Salze sich mit den schwefligsauren Alkalien vereinigen können, um den eben besprochenen ähnliche Verbindungen zu bilden.

Dieses sind die hauptsächlichsten Eigenschaften der Goldsäure und der goldsauren Salze. Ich werde in einer andern Abhandlung die Eigenschaften der anderen Goldverbindungen beschreiben, welche noch nicht vollständig untersucht sind.

Chemische Untersuchung des Mineralwassers zu Steben im bayrischen Voigtlande;

von Prof. Dr. *v. Gorup-Besanez.*

Der Kurort Steben liegt in dem früher baireuthischen, nun bayrischen Voigtlande, an dem nordwestlichen Ende des Fichtelgebirges, da, wo dasselbe in die Thäler der fränkischen und thüringischen Muschwitz und der sächsischen Saale abfallend, durch diese Thäler von dem östlichen Fufse des Thüringer Waldes geschieden ist.

Die Hauptgebirgsart dieser ganzen Gegend ist der Thonschiefer, welcher gegen die Oberfläche hin in ein thoniges, sehr feiges Gestein aufgelöst ist. Er streicht in St. 4—6 und fällt gegen NW, kommt aber auch bis St. 9 herum und fällt dann gegen NO. Dieses Fallen und Streichen beobachtet man aber nur dann, wenn Grünstein- und Kieselschieferschichten mit dem Thonschiefer abwechseln. Es findet sich der körnige, dichte, kugelförmige Grünstein, zwischen welchem man auch dickschieferigen Hornblendeschiefer antrifft. Auch kommen in der Nähe Lager von dichtem Kalkstein und Eisenglimmer vor. Der ganze Rücken ist sehr reich an Erzlagerstätten. Eine Viertelstunde von Steben zieht sich eine Höhe: die Mordlau, auf welchem die Grube: „Hülfe Gottes" gegenwärtig noch gebaut wird. Es hält Spatheisenstein, und etwas Schwefel- und Kupferkies, zeigt sich aber nur so lange edel, als es im dickschieferigen Thonschiefer aufsetzt; mit ihm in Berührung ist ein anderes mächtiges Eisensteinlager: die Obermordlau; es hält Brauneisenstein und Spatheisenstein, zwischen welchem etwas Braunsteinerz, Kupferkies und andere Kupfererze vorkommen. Nächst dem Mordlauerzug ist der Friedensgrubnergang der bemerkenswertheste. Er streicht St. 10,2 aus dem Reufsischen über die Muschwitz herüber und fällt 80° gegen NO. Es bricht hier der Spatheisenstein und der dichte Brauneisenstein, ferner Kupferkies, Malachit, Kupfergrün, Kupfernickel, Speiskobalt und Antimon mit Kalk-, Flufs- und Schwerspath, Chalcedon und Quarz.

Auf diesem Terrain, und zwar zunächst in den Revieren des Bergamts Steben entspringen zahlreiche Mineralquellen mit dem Character der Chalybokrenen. Die bekanntesten davon: die eigentlichen Stebener Mineralquellen, befinden sich einige hundert Schritte von dem Pfarrdorfe Untersteben in westlicher Richtung auf einer Wiese. Es sind gegenwärtig fünf an der Zahl, von denen zwei, darunter die Trinkquelle, in Stein gefafst

sind. Vier dieser Quellen gaben nach einer Beobachtung des Berggeschwornen Spörl am 6. September 1809 in einer Stunde 130,515 CZ. Wasser. Ueber die Tiefe, aus welcher die Quellen entspringen, sind verlässige Angaben nicht vorhanden.

Die nachstehende Analyse der Stebener Trinkquelle wurde, nachdem ich Ende September 1850 an Ort und Stelle die nöthigen Vorarbeiten ausgeführt hatte, in meinem Laboratorium im Laufe des Winters $18\frac{50}{51}$ vollendet.

A. Physikalische Verhältnisse.

Die Stebener Trinkquelle zeigte am 25. September 1850 Morgens 9½ Uhr bei einer Lufttemperatur von 13,5° C. eine Temperatur von 10,4° C. Das Wasser derselben durch ein gewöhnliches weifses Trinkglas gesehen, erschien vollkommen klar, in gröfserer Menge dagegen etwas opalisirend. Es perlte schwach und war nahezu geruchlos, nur bei längerem starken Schütteln konnte eine höchst schwache Spur von Schwefelwasserstoff durch den Geruch wahrgenommen werden. Der Geschmack des Wassers ist erfrischend eisenhaft. Lackmuspapier wird davon kaum merklich geröthet, die Röthung verschwindet aber nach längerem Liegen an der Luft vollständig.

Aus der Trinkquelle, sowie auch aus den übrigen Quellen steigen reichlich und beständig Gasblasen auf, deren Menge sich nach den Aussagen der Badebediensteten ziemlich gleich bleiben soll, ebenso soll das Niveau der Quelle ein constantes seyn. In den Ausflufsröhren bilden sich starke rothgelbe, ockerige Absätze, und auch auf wohlverkorkte Flaschen gefüllt setzt das Wasser nach einigen Tagen einen gelbbraunen Niederschlag ab.

Ein Fläschchen, welches 31,0353 Grm. destillirtes Wasser von 13,7° C. fafste, fafste bei 13,7° C. vom Wasser der Trinkquelle 31,0645 Grm. Das specifische Gewicht des Wassers der Trinkquelle ist sonach bei 13,7° C. = 1,0009407; bei 10° C., der

Temperatur der Quelle = 1,00153, die Correction für die Ausdehnung des Glases unberücksichtigt gelassen.

B. Qualitative Analyse.

Wird das Wasser zum Sieden erhitzt, so entweicht reichlich Gas; zugleich trübt es sich und scheidet einen röthlichgelben Niederschlag ab, der Kohlensäure, eine Spur Kieselerde, Kalk, Magnesia und Eisenoxyd enthält. Das von dem Niederschlag abfiltrirte Wasser, stark concentrirt, besitzt schwach alkalische Reaction. Es wurden darin nachgewiesen an Basen : Natron und eine Spur von Magnesia (herrührend von der in die Lösung kohlensaurer Alkalien eingehenden kohlensauren Magnesia), an Säuren : Schwefelsäure, Chlor, Kohlensäure und Kieselerde.

Zur Prüfung auf Ammoniak, Lithion, Brom und Jod wurden 32 Liter Mineralwasser bis auf etwa 3 Pfund in grofsen Porcellanschalen über Weingeistlampen eingedampft, und der ausgeschiedene Niederschlag durch das Filter von dem gelöst bleibenden getrennt. Von Letzterem wurden zur Prüfung auf Lithion 500 Grm. unter Zusatz von überschüssigem kohlensaurem Natron kochend zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit kochendem Wasser behandelt, mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, abgedampft und nun mit Weingeist ausgezogen (welcher das Lithion, wenn es vorhanden war, als Chlorlithium aufnehmen mufste). Die weingeistige Lösung wurde abgedampft, mit Wasser aufgenommen, und die wässerige Lösung nach Zusatz von phosphorsaurem Natron concentrirt. Die Lösung blieb während des Concentrirens vollkommen klar, und der zur Trockne gebrachte Rückstand löste sich in kaltem Wasser vollständig : kein Lithion.

Zur Prüfung auf Brom und Jod wurden 600 Grm. der filtrirten Mutterlauge unter Zusatz von überschüssigem kohlensaurem Natron im Wasserbade bis nahe zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Weingeist ausgezogen, die weingeistige Lösung

abermals verdunstet, und der Rückstand mit Weingeist aufgenommen. Die weingeistige Lösung wurde bei gelinder Wärme concentrirt, während des Verdunstens Wasser zugesetzt, und nun unter genauer Einhaltung der nöthigen Vorsichtsmafsregeln auf Brom mit Aether und Chlorwasser, auf Jod mit Chlorwasser und Stärkmehl geprüft : das Resultat war ein negatives.

Um die Gegenwart des Ammoniaks nachzuweisen, wurden etwa 400 Grm. der Mutterlauge im Wasserbade nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure bis nahe zur Trockne abgedampft, und der Rückstand mit Kalilauge erwärmt. Ein über die entweichenden Dämpfe gehaltenes befeuchtetes Curcumapapier wurde deutlich gebräunt, und ein in Essigsäure getauchter Glasstab entwickelte weifse Nebel : Ammoniak. Wahrscheinlich jedoch rührte dieses Ammoniak von einer Zersetzung stickstoffhaltiger organischer Substanz her, welche im Wasser aufgelöst ist, denn eine Parthie der Mutterlauge im Wasserbade zur Trockne verdampft und nun stärker erhitzt, bräunte sich unter Ausstofsung widrig ammoniakalischer Dämpfe und setzte eine bemerkbare Menge Kohle ab.

Zur Untersuchung der ockerigen Quellenabsätze wurden bedeutende Mengen derselben verwendet. In dem in Schwefelammonium unlöslichen Theile des durch Schwefelwasserstoff in der salzsauren Lösung des Ockers erzeugten Niederschlags wurde durch eine einfache galvanische Kette Kupfer deutlich nachgewiesen. Der in Schwefelammonium lösliche Theil gab eine höchst geringe Spur von Arsen im Marsh'schen Apparat zu erkennen, während die rein braune Farbe des durch Salzsäure erzeugten Niederschlages zugleich auch auf die Gegenwart einer Spur Zinn deutete. Bei der Prüfung auf diese schweren Metalloxyde wurde übrigens, wie ich zu bemerken nöthig finde, mit der gröfsten Sorgfalt verfahren. Der Ocker wurde in Salzsäure gelöst, wobei Sand und Kieselerde zurückblieben, die filtrirte Lösung mit schwefliger Säure gekocht und durch 18—24 Stunden ein

mäfsiger Strom von Schwefelwasserstoff eingeleitet. Hierauf wurde die Flüssigkeit 36—48 Stunden an einem mäfsig warmen Orte stehen gelassen, dann der Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen, mit schwefelammoniumhaltigem Ammoniak tropfenweise übergossen, das Filtrat mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag mit chlorsaurem Kali und Salzsäure oxydirt, die Lösung mit schwefliger Säure gekocht, abermals Schwefelwasserstoff eingeleitet und der auch nun noch rein braune Niederschlag mit chlorsaurem Kali und Salzsäure abermals oxydirt, mit schwefliger Säure gekocht, der Ueberschufs letzterer vollständig verjagt, und die Lösung mit dem Marsh'schen Apparate geprüft. Der in Schwefelammonium unlösliche Theil des Schwefelwasserstoffniederschlages wurde in Salpetersäure gelöst, die überschüssige Säure verjagt, und auf Kupfer mit der einfachen galvanischen Kette, auf Blei mit Schwefelsäure geprüft.

Das auf obige Weise nachgewiesene Arsen war in so geringen Spuren vorhanden, dafs zwei Versuche wegen zu geringer Menge des angewandten Ockers erfolglos blieben, und ich erst beim dritten, wo 2¼ Pfd. Ocker (im feuchten Zustande gewogen) verwendet wurden, einen vollkommen deutlichen Arsenspiegel erhielt.

Die vom Schwefelwasserstoffniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit enthielt Spuren von Mangan, Thonerde und Phosphorsäure, während Eisen und Kalk ihre überwiegenden Bestandtheile bildeten; von Magnesia war auch nur eine geringe Spur vorhanden.

Ein anderer Theil des Ockers, auf Huminsäuren geprüft, gab Quellsatzsäure zu erkennen, während Quellsäure fehlte. Dagegen gab der Ocker, mit Alkohol ausgekocht, an diesen eine braun färbende, nach dem Verdampfen sich etwas harzig anfühlende, organische Substanz ab, deren Stickstoffgehalt sowohl durch die bei ihrer Zerstörung frei werdenden ammoniakalischen Dämpfe, als auch durch Erhitzen der Substanz mit Natronkalk und Prü-

fung mit Quecksilberpapier nachgewiesen wurde. Der in Salzsäure unlösliche Theil des Ockers, ein Gemenge von Kieselerde, Sand und Grus, enthielt eine Spur Fluor, während selbes in dem in Salzsäure löslichen Theile vergebens gesucht wurde.

Durch die vorstehenden Reactionen wurden als die vorwiegenden Bestandtheile des Wassers nachgewiesen: Kalk, Magnesia, Eisen, Kieselerde, Natron, Kohlensäure, Schwefelsäure, Chlor, während Kupfer, Arsen, Zinn, Mangan, Thonerde, Phosphorsäure, Fluor, Quellsatzsäure und stickstoffhaltige organische Substanz in Spuren vorhanden sind.

C. Quantitative Analyse.

I. *Bestimmung des Chlors.*

	In 10,000 Thln. Wasser
a) 1478 Grm. Mineralwasser gaben concentrirt, vom entstandenen Niederschlag abfiltrirt, mit Salpetersäure angesäuert und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt 0,009 Grm. Chlorsilber = 0,00226 Chlor	0,0152
b) 1238,4 Grm. Wasser, in gleicher Weise behandelt, 0,009 Grm. Chlorsilber = 0,00226 Chlor	0,0182
Mittel	0,0167.

II. *Bestimmung der Schwefelsäure.*

a) 2301,5 Grm. Mineralwasser gaben concentrirt, vom entstandenen Niederschlag abfiltrirt, mit Salzsäure angesäuert und mit Chlorbarium gefällt 0,042 Grm. schwefels. Baryt = 0,0144 Schwefelsäure	0,0627
b) 2112 Grm. Mineralwasser gaben, auf gleiche Weise behandelt, 0,0323 Grm. schwefels. Baryt = 0,0111 Schwefelsäure	0,0525
Mittel	0,0576.

III. *Bestimmung der Gesammtmenge der Kohlensäure.*

402 CC. Mineralwasser = 402,6 Grm. gaben an der Quelle, unter Beachtung aller Vorsichtsmafsregeln, mit Chlorcalcium und Ammoniak gefällt, in 5 Versuchen :

1) 1,992 Grm.
2) 1,967 „
3) 1,942 „
4) 1,960 „
5) 1,962 „ bei 100° C. getrockneter Niederschläge

Summe 9,823 Grm.

Von diesen 9,823 Grm. vereinigter Niederschläge gaben :

1) 0,464 Grm. 0,1815 Grm. Kohlensäure
2) 0,5185 „ 0,206 „ „
3) 0,555 „ 0,223 „ „

Daher in 9,823 Grm. :

1) 3,84 Grm. Kohlensäure
2) 3,90 „ „
3) 3,94 „ „

Mittel 3,89 Grm.,

entsprechend 402,6 × 5 = 2013 Grm. Mineralwasser.

In 10,000 Thln. Wasser
19,324.

IV. *Bestimmung der Kieselerde.*

	In 10,000 Thln. Wasser
a) 2349 Grm. Mineralwasser gaben, mit Salpetersäure so lange im Glaskolben erhitzt, als noch Kohlensäure ausgetrieben wurde, dann in einer Porcellanschale verdampft, im Sandbade erhitzt und mit Salzsäure digerirt u. s. w., 0,145 Grm. Kieselerde . . .	0,6172
b) 1494,5 Grm. Mineralwasser, auf gleiche Weise behandelt, 0,091 Grm. Kieselerde .	0,6090
Mittel	0,6131.

V. *Bestimmung der Totalquantität des Eisens.*

	In 10,000 Thln. Wasser
a) 2349 Grm. Mineralwasser (das Filtrat von Bestimmung der Kieselerde IV a) gaben, mit Salpetersäure oxydirt und mit Salmiak und Ammoniak gefällt, 0,065 Grm. Eisenoxyd = 0,0585 Eisenoxydul	0,2490
b) 1494,5 Grm. Mineralwasser (S. IV b), wie oben behandelt, gaben 0,043 Eisenoxyd = 0,0387 Eisenoxydul	0,2590
Mittel	0,2540.

VI. *Bestimmung des Totalgehalts an Kalk.*

a) 2349 Grm. Mineralwasser gaben nach Abscheidung der Kieselerde und des Eisens mit oxalsaurem Ammoniak gefällt 0,482 Grm. kohlensauren Kalk = 0,2699 Kalk . . .	1,1490
b) 1494,5 Grm. Mineralwasser, ebenso behandelt, gaben 0,344 Grm. kohlensauren Kalk = 0,193 Kalk	1,2914
Mittel	1,2202.

VII. *Bestimmung der Gesammtmenge der Bittererde.*

a) 2349 Grm. Mineralwasser gaben nach Abscheidung der Kieselerde, des Eisens und Kalks, mit Ammoniak und phosphorsaurem Natron gefällt, 0,280 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0,10259 Magnesia . .	0,4367
b) 1494,5 Grm. Mineralwasser, auf gleiche Weise behandelt, gaben 0,172 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0,063 Magnesia	0,4215
Mittel	0,4291.

VIII. *Bestimmung des beim Kochen entstehenden Niederschlags.*

a) 2457 Grm. Mineralwasser gaben, zwei Stunden lang gekocht, einen Niederschlag, welcher bei 100° C. getrocknet wog 0,810 Grm.	3,2967
b) 1143 Grm. Mineralwasser, auf gleiche Weise behandelt, gaben 0,370 Grm. bei 100° C. getrockneten Niederschlags	3,2370
Mittel	3,2669.

	In 10,000 Thln. Wasser
Letztere 0,370 Grm. Niederschlag gaben :	
0,033 Grm. Eisenoxyd	0,2880
0,246 „ kohlensauren Kalk	2,1522
0,110 „ pyrophosphorsaure Magnesia =	
0,0846 „ kohlensaure Magnesia . . .	0,7401
Summe	3,1803.

IX. *Bestimmung der Gesammtmenge des Natrons.*

a) 1585 Grm. Mineralwasser, mit Barytwasser gekocht, vom Barytüberschufs durch kohlensaures Ammoniak befreit, wurden eingedampft, stärker erhitzt, mit Salzsäure befeuchtet und schwach geglüht. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen, vom ungelöst Bleibenden abfiltrirt, eingedampft, schwach geglüht und gewogen. Obige 1585 Grm. Wasser gaben 0,133 Chlornatrium .	0,8391
b) 1311,6 Grm. Mineralwasser gaben, auf gleiche Weise behandelt, 0,115 Chlornatrium . .	0,8767
Mittel	0,8579.

X. *Bestimmung des kohlensauren Natrons.*

1143 Grm. Mineralwasser, zwei Stunden lang gekocht, vom Niederschlag abfiltrirt, mit Salzsäure angesäuert, zur Trockne verdunstet und schwach geglüht, wurden in Wasser wieder gelöst, wobei Kieselerde zurückblieb; sie gaben mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt 0,1955 Grm. Chlorsilber, entsprechend kohlensaurem Natron und dem in Wasser bereits vorhandenen Chlornatrium	1,7104
Hiervon sind abzuziehen jene Mengen Chlorsilber, welche dem im nativen Wasser bereits vorhandenen, an Natrium gebundenen Chlor entsprechen. Laut I. wurden aus zwei Bestimmungen im Mittel und auf 10,000 Theile Wasser berechnet erhalten an Chlorsilber	0,0667
Differenz	1,6437

Chlorsilber, entsprechend kohlensaurem Natron;

	In 10,000 Thln. Wasser
hieraus berechnet sich nach folgender Gleichung : 143,5 : 53 = 1,6437 : x — die Menge des kohlensauren Natrons zu . .	0,6070.

XI. *Controle der Eisenbestimmungen.*

In V. wurden aus zwei Bestimmungen im Mittel gefunden an Eisenoxydul	0,2540.
In VIII. wurden aus dem beim Kochen entstehenden Niederschlage 0,288 Grm. Eisenoxyd auf 10,000 Theile Wasser erhalten, entsprechend Eisenoxydul	0,2592.

XII. *Controle der Kalkbestimmungen.*

In VI. wurden im Mittel aus zwei Bestimmungen erhalten an Kalk	1,2202.
In VIII. wurden aus dem beim Kochen gebildeten Niederschlag erhalten 2,1522 kohlensaurer Kalk = Kalk	1,2052.

XIII. *Controle der Bittererdebestimmungen.*

In VII. wurden im Mittel aus zwei Bestimmungen erhalten an Magnesia	0,4291.
In VIII. wurden aus dem beim Kochen gebildeten Niederschlag erhalten 0,7401 kohlensaure Magnesia, entsprechend Magnesia .	0,3524.

Die Differenz rührt hier daher, weil ein geringer, immerhin aber wägbarer Antheil von kohlensaurer Magnesia bei Gegenwart kohlensaurer Alkalien beim Kochen gelöst bleibt. In der That gab auch die Mutterlauge des Verdampfungsrückstandes von 32 Liter Wasser mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak sogleich einen Niederschlag.

XIV. *Controle der Bestimmung des kohlensauren Natrons.*

	In 10,000 Thln. Wasser
In IX. wurden im Mittel aus zwei Bestimmungen an Chlornatrium gefunden und auf 10,000 Thle. Wasser berechnet	0,8579.
In I. wurden im Mittel aus zwei Bestimmungen 0,0167 Grm. Chlor gefunden, welche im Wasser an Natrium gebunden sind; diese 0,0167 Chlor entsprechen Chlornatrium .	0,0275
Differenz	0,8304
Chlornatrium, entsprechend kohlensaurem und schwefelsaurem Natron.	
0,8304 Chlornatrium sind	0,4402 Natron.
In II. wurden im Mittel aus zwei Bestimmungen an Schwefelsäure gefunden und berechnet 0,0576 Grm.; diese verlangen	0,0446 „
Differenz	0,3956 „
entsprechend kohlensaurem Natron.	
In X. wurden für kohlensaures Natron auf 10,000 Thle. Wasser berechnet 0,6070 Grm., welche verlangen an Natron	0,3550 „
Mittel	0,3753 „

XV. *Bestimmung der freien Kohlensäure.*

In III. wurden für den Gesammtgehalt des Wassers an Kohlensäure in 10,000 Thln. berechnet	19,3243
Davon sind gebunden, die Verbindungen als einfach-kohlensaure Salze berechnet:	
a) an 0,2540 Grm. Eisenoxydul . . .	0,1552
b) „ 1,2202 „ Kalk	0,9587
c) „ 0,4291 „ Magnesia	0,4720
d) „ 0,3753 „ Natron	0,2663
Summe	1,8522
gebundene Kohlensäure.	
Die Gesammtquantität	19,3243
Davon gebunden	1,8522
bleiben	17,4721
sogenannte freie Kohlensäure.	

	In 10,000 Thln. Wasser
10,000 Thle. Wasser entsprechen bei 10° C. 9984,7 CC., in diesen sind 17,4721 Grm. Kohlensäure = 8818 CC. bei 0° und 0,76m. Barometerstand, = 9141,2 CC. bei 10° C., der Temperatur der Quelle, und 0,76m.	
10,000 Raumtheile Wasser enthalten also 9155,2 Raumtheile Kohlensäure, oder 100 Vol. 91,552 Vol., und 1 Pfund = 32 Cubikzollen 29,3 CZ. sogenannte freie Kohlensäure.	

XVI. *Bestimmung und Controle der festen Bestandtheile.*

772 Grm. Mineralwasser wurden bis zur Entfernung aller Kohlensäure in einem Glaskolben gelinde erwärmt, sodann in einer Porcellan- und zuletzt in einer Platinschale im Wasserbade zur Trockne abgedampft und der Rückstand im Luftbade bei 130° C. so lange getrocknet, als es noch an Gewicht abnahm. Sein Gewicht betrug 0,378 Grm.	4,8966
Durch Addition der einzelnen Bestandtheile, das Eisen als Eisenoxyd berechnet, wurden erhalten	4,7466

was eine Differenz von 0,1500 auf 10,000 Thle. ausmacht. Diese Differenz ist jedenfalls mit dadurch bedingt, dafs das Wasser organische Substanz aufgelöst enthält, welche bei dem Trocknen bei 130° C. nicht zerstört, und bei der Addition der Einzelbestandtheile nicht in Rechnung gebracht wurde.

Aus den vorstehenden Zahlendaten ergiebt sich folgende Zusammenstellung für die chemische Zusammensetzung der Stebener Trinkquelle :

In 10,000 Thln. Mineralwasser sind enthalten :

a) fixe Bestandtheile :

Schwefelsaures Natron	0,1022	Theile
Chlornatrium	0,0275	„
Kohlensaures Natron	0,6416	„
Kohlensaurer Kalk	2,1789	„
Kohlensaure Bittererde	0,9011	„
Kohlensaures Eisenoxydul	0,4092	„
Kieselerde	0,6131	„
Organische Substanz und Verlust . .	0,1500	„
Summe der fixen Bestandtheile	5,0236	„

b) flüchtige Bestandtheile :

Kohlensäure	17,4721	= 91 Vol.-pC.
Summe aller Bestandtheile	22,4957.	

In einem Pfunde = 7680 Gran sind enthalten :

a) fixe Bestandtheile :

Schwefelsaures Natron	0,0784	Gran
Chlornatrium	0,0211	„
Kohlensaures Natron	0,4927	„
Kohlensaurer Kalk	1,6734	„
Kohlensaure Bittererde	0,6920	„
Kohlensaures Eisenoxydul	0,3142	„
Kieselerde	0,4708	„
Organische Substanz und Verlust . .	0,1152	„
Summe der fixen Bestandtheile	3,8578	„

b) flüchtige Bestandtheile :

Kohlensäure	13,4185	= 29,3 CZ.
Summe aller Bestandtheile	17,2763.	

In unwägbarer Menge sind vorhanden :

Arsen, Zinn (?), Kupfer, Mangan, Thonerde, Phosphorsäure, Fluor, Quellsatzsäure, stickstoffhaltige organische Substanz.

Nach diesem Ergebnisse zeigt die Stebener Trinkquelle in ihrer Zusammensetzung auffallende Uebereinstimmung mit dem Pouhon von Spaa und dem Neubrunnen zu Flinsberg.

Bemerkungen über das Krystallisationensystem des Karstenites, nebst Beiträgen zur Kunde des Homöomorphismus im Mineralreiche;

von *J. Fr. L. Hausmann* *).

Vor längerer Zeit erhielt ich eine Kalkspathdruse von St. Andreasberg am Harz, mit Krystallen eines für Zeolith angesprochenen Minerals, die bei genauerer Untersuchung als Krystalle des wasserfreien Gypses oder *Karstenites* von mir erkannt wurden. So viel ich weifs, ist dieses Fossil unter der grofsen Anzahl von Mineralsubstanzen, durch welche die St. Andreasberger Erzgänge sich auszeichnen, früher noch nicht bemerkt worden. Der Fund war aber nicht blofs wegen der Seltenheit, sondern auch aus dem Grunde von besonderem Interesse, weil er zur Kenntnifs von bisher nicht beobachteten Krystallisationen des Karstenites führte, welche in ihrem Habitus von den bis jetzt bekannten, und namentlich durch Graf von Bournon, Hauy, Lévy und Miller beschriebenen und dargestellten Formen abweichen, indem sie mit gewissen Krystallisationen des Schwerspathes und Cölestins Aehnlichkeit haben. Ein Theil der Krystalle erscheint in der Form eines wenig geschobenen vierseitigen, durch die von Miller mit *s* bezeichneten Flächen **) gebildeten Prisma von 91° 10′ und 88° 50′, an den Enden

*) Aus den Nachrichten von der G. A. Universität und der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, 1851, No. 6, S. 65.

**) Poggendorff's Annalen LV, 526, Taf. II, Fig. 32. — Naumann's Elemente der Mineralogie 2. Aufl., S. 265.

gerade zugeschärft, die Zuschärfungsflächen (D′) gegen die gröfseren Seitenkanten gesetzt, die Zuschärfungskante von etwa 81°, nach einer Messung mit dem Anlegegoniometer, indem die Anwendung des Reflexionsgoniometers nicht zulässig war. Andere Krystalle stellen sich als stark geschobene vierseitige Prismen (d) von ungefähr 105° und 75° dar, an den Enden durch dieselben Flächen zugeschärft, welche der ersten Form eigen sind, bei diesen aber gegen die scharfen Seitenkanten gerichtet. Es zeigen sich auch beide Arten verticaler Prismen zu einer achtseitig prismatischen Form combinirt; und mit ihnen sind an einigen Individuen die Flächen B vorhanden, welche die kleineren Seitenkanten des ersten, und die stumpfen Seitenkanten des zweiten Prismas abstumpfen. Sämmtliche Krystalle besitzen eine säulenförmige Verlängerung in der Richtung der Hauptachse, und haben eine verschiedene Gröfse, indem ihre Länge von etwa 3 Par. Linien bis zu ½ Par. Zoll beträgt. Die verticalen Flächen s sind uneben, mit einer Anlage zu Längsreifen, die Flächen d und B dagegen glatt, so wie die Zuschärfungsflächen D′. Die Flächen s haben einen vollkommenen Perlmutterglanz, die Flächen d einen Glanz, der zwischen Glas- und Perlmutterartigem die Mitte hält; die übrigen Flächen sind von vollkommenem Glasglanz. Gegen die Zuschärfungsflächen gesehen, stellt sich zuweilen ein heller, mit bunten Farben spielender Lichtschein in der Art dar, wie man ihn nicht selten am Apophyllite wahrnimmt, wenn man gegen die horizontalen Flächen desselben sieht; der hier wie dort von aus dem Innern durch Absonderungsflächen zurückgeworfenen Lichtstrahlen herrührt. Die dem Karstenite eigenthümlichen Blätterdurchgänge geben sich an den Krystallen in Sprüngen kund, besonders nach den beiden Diagonalebenen. Aufserdem nimmt man ausgezeichnete Sprünge in der Richtung der Zuschärfungsflächen, und auch Spuren von Blätterdurchgängen nach den Flächen s, und besonders nach d wahr. Die netteste Spaltung erfolgt, wenn man

Stücke der Krystalle in einer Glasröhre der Löthrohrflamme nähert, wodurch solche in rechtwinkelig parallelepipedische Stücke zerspringen. Die Krystalle sind weifs; theils durchscheinend, theils halbdurchsichtig. Sie erscheinen auf solche Weise mit den Kalkspathkrystallen verwachsen, dafs die gemeinschaftliche Krystallisirung beider Mineralsubstanzen nicht bezweifelt werden kann.

Der Typus der beschriebenen Karstenitkrystalle legt eine Vergleichung derselben mit den bekannten Formen des Schwerspathes und Cölestins nahe; und indem man versucht, jene mit diesen in Einklang zu bringen, so macht sich eine Analogie bemerklich zwischen den Flächen D′ und den von Hauy bei dem Schwerspath und Cölestin mit M bezeichneten Flächen; so wie zwischen den Flächen d des Karstenites und den von Hauy mit demselben Buchstaben bezeichneten Flächen des Schwerspathes und Cölestins, welchen nach meiner Methode das Zeichen BB′2 zukommt *). Auch weichen die Neigungswinkel jener Flächen am Karstenite von den analogen Flächen am Schwerspath und Cölestin nur um wenige Grade ab. Es entsteht dabei aber die Frage, auf welche Weise die an obigen Karstenitkrystallen beobachteten neuen Flächen mit denen zu reimen sind, welche an den früher genauer untersuchten Formen des Karstenites vorkommen? Bei dem Versuche, den Zusammenhang unter diesen verschiedenen Flächen aufzufinden, habe ich die von Miller mitgetheilten Winkelmessungen zum Grunde gelegt. Obgleich er selbst sie nicht für sehr genau erklärt, so nähern sie sich doch ohne Zweifel der Wahrheit mehr, als die bedeutend davon abweichenden Angaben Hauy's, die in meinem Handbuche der Mineralogie noch beibehalten wurden.

---

*) Hinsichtlich der von mir angewandten Bezeichnungsart mufs ich auf den ersten Theil der 2. Ausgabe meines Handbuches der Mineralogie, S. 126 ff., verweisen.

Angenommen, dafs die Flächen d dem Verhältnisse BB'2 entsprechen, so ergiebt sich, dafs den Flächen s das Zeichen BB'½ zukommt; und hiernach die Basiswinkel berechnet, werden solche zu 113° 42' und 66° 18' bestimmt. Die Flächen d machen alsdann mit einander Winkel von 105° 8' und 74° 52'. Mit der Neigung der Flächen D' in der Brachydiagonalzone, läfst sich die Lage der von Miller durch r bezeichneten Flächen in der Makrodiagonalzone, deren gegenseitige Neigung nach seiner Angabe 96° 36' beträgt, reimen, wenn man diese als dem Verhältnisse BA½ entsprechend ansieht, bei welcher Voraussetzung die Gränzflächen D, welche den von Hauy mit o bezeichneten Flächen entsprechen, eine gegenseitige Neigung von 105° 16' haben. Hiernach ergiebt sich dann die gegenseitige Neigung der Flächen D' zu 81° 6'. Durch diese Annahmen verändern sich natürlicher Weise die Zeichen für die Flächen, welche bei Miller die Buchstaben o, n und c führen; und es versteht sich von selbst, dafs ihre Verhältnisse einen nicht so einfachen Ausdruck gestatten, als wenn man ihre Neigung unmittelbar auf die der Flächen r bezieht, indem man sie als Glieder einer transversalen Hauptzone, und die Flächen o als die primären betrachtet. Da sie nun sämmtlich als Glieder einer transversalen Nebenzone erscheinen, so gelten für sie folgende Zeichen: für o (AB½. DB'½); für n (AB½. B'D⅔); und für c (AB½. B'D²). Wird nach obigen Daten eine hypothetische Grundform für das Krystallisationensystem des Karstenites berechnet, so ist das Verhältnifs der Hauptachse zu den beiden Nebenachsen oder von A : B : B' wie 0,7636 : 1 : 0,6531, und die Kantenwinkel des primären Rhombenoctaëders sind: 127° 14', 94° 14', 108° 46'. Werden nun diese Winkel mit denen der Grundformen des Schwerspathes und Cölestins verglichen, so erscheint die Abweichung von den Winkeln dieser nicht gröfser, als die Verschiedenheit unter den Winkeln dieser beiden Mineral-

substanzen und des Bleivitriols, welche längst als isomorphe Sulfate gegolten haben.

Da die Untersuchungen von Hermann Kopp den Zusammenhang zwischen dem Isomorphismus, oder richtiger Homöomorphismus, und der Annäherung der Gröfse des Atomvolums auf eine so überzeugende Weise nachgewiesen haben, so lag es nahe, auch für diesen Fall das Verhalten zwischen dem Atomvolum des Karstenites und dem jener anderen Sulfate zu prüfen. Das Atomvolum des Karstenites wurde im Mittel zu 289,99 gefunden, wogegen es sich bei dem Schwerspath zu 329,37, bei dem Cölestin zu 293,47 und bei dem Bleivitriol zu 300,75 ergab. Wird nun die Differenz zwischen dem Atomvolum von Karstenit und Cölestin nach dem von H. Kopp angegebenen Verfahren *) bestimmt, indem

$$D = \frac{V - V_1}{\frac{1}{2}(V + V_1)},$$

so beträgt sie nur 0,0119. Die Atomvolume von Karstenit und Cölestin stehen mithin einander so nahe, dafs man beinahe vollkommenen Isomorphismus dieser beiden Mineralsubstanzen vermuthen sollte, und es wohl nicht unwahrscheinlich ist, dafs die bedeutendere Verschiedenheit der Krystallwinkel, in einer noch zu wenig genauen Bestimmung ihrer Gröfse am Karstenite liegt.

Nachdem sich durch vorstehende Untersuchung eine so nahe Verwandtschaft zwischen dem Krystallisationensysteme des *Karstenites* und den Systemen des *Cölestins*, *Schwerspathes* und *Bleivitriols* herausgestellt hatte, so lag die Vermuthung, dafs auch die Formencomplexe des *Glaserits* (schwefelsauren Kalis) und *Thenardits* (schwefelsauren Natrons) in ähnlichen Verhältnissen zu den Krystallisationensystemen jener wasserfreien Sulfate stehen dürften, um so näher, da ja bekanntlich Kali, Natron,

*) Poggendorff's Annalen LIII, 446.

Kalkerde, Strontianerde, Baryterde, Bleioxyd, in verschiedenen Verbindungen als stellvertretende Basen erscheinen.

Das Krystallisationensystem des *Glaserits* ist sowohl durch Mohs *), als auch durch Mitscherlich **) genauer bestimmt. Die Winkelangaben Beider weichen nicht bedeutend von einander ab, und durch eigene Messungen habe ich mich von ihrer Richtigkeit überzeugen können. Beide haben die Krystallisationen des schwefelsauren Kalis in einer Stellung betrachtet, bei welcher ihre Verwandtschaft mit den Formen der anderen wasserfreien Sulfate mit Basen = $\dot{R}$ nicht hervorleuchtet. Anders verhält es sich, wenn man den Krystallen, wie es bereits in der 2. Ausgabe meines Handbuches der Mineralogie ***) geschehen, durch eine Drehung um einen rechten Winkel eine Stellung giebt, die das Krystallisationensystem als ein solches erscheinen läfst, bei welchem das Verhältnifs unter den Horizontalachsen sich dem von 1 : $\sqrt{3}$ nähert. Alsdann sind, wenn die Bestimmungen von Mohs zum Grunde gelegt werden, die Basiswinkel von 120° 29′ und 59° 31′. Das Achsenverhältnifs ist 0,7431 : 1 : 0,5717, die Kantenwinkel des primären Rhombenoctaëders sind 131° 15′, 87° 34′, 112° 32′; und es mifst die gegenseitige Neigung der Flächen D, 106° 46′, so wie die der noch nicht beobachteten Flächen D′, 75° 8′; welche Gröfsen von den Neigungen der analogen Flächen des Schwerspathes, Cölestins und Bleivitriols nur wenig abweichen. Dieser Annäherung entspricht denn auch die geringe Differenz unter den Atomvolumen, indem das Atomvolum des *Glaserits* im Mittel 412,23 ist. Die Differenz zwischen diesem und dem Atomvolum des *Schwerspathes* beträgt, auf obige Weise berechnet, 0,223; so wie die Differenz zwi-

*) Leichtfafsliche Anfangsgründe der Naturgeschichte des Mineralreichs 2. Thl. Physiographie, bearbeitet von Zippe. 2. Aufl. S. 56.

**) Poggendorff's Annalen XVIII, 171.

***) II, 1137.

schen dem Atomvolum des *Glaserits* und dem des *Bleivitriols*, 0,313; welche Unterschiede nicht so grofs sind, als z. B. die zwischen den Atomvolumen des *Aragonits* und *Witherits*, welche bekanntlich als isomorphe Substanzen gelten. — Die Winkel der Krystallisationen des *wasserfreien schwefelsauren Natrons*, mit welchem der in der Natur sich findende *Thenardit* übereinstimmt, hat Mitscherlich gemessen *). Die Stellung, welche von ihm den Krystallen gegeben, läfst ebensowenig als die bei dem schwefelsauren Kali von ihm gewählte, eine nahe Verwandtschaft des Systems mit den Formencomplexen der anderen wasserfreien Sulfate mit Basen = Ṙ erkennen. Aber auch hier kommt sie zum Vorschein, wenn man die Krystalle um einen Winkel von 90° dreht, wodurch die längere Nebenachse zur Hauptachse wird, und die Flächen d in eine horizontale Lage gebracht werden. Die Basiswinkel sind alsdann von 118° 46′ und 61° 14′. Eine hypothetische Grundform, deren Winkelverhältnisse sich denen der Grundformen anderer wasserfreier Sulfate mit Basen = Ṙ nähern, wird gefunden, wenn die von Mitscherlich für die primären angenommenen und mit P bezeichneten Flächen für secundäre angesehen werden, die dem Verhältnisse AE§ entsprechen. Alsdann wird das Achsenverhältnifs 0,7494 : 1 : 0,5918; und es messen die Kantenwinkel der hypothetischen Grundform: 130° 8′, 89° 12′, 111° 38′. Die gegenseitige Neigung der Flächen D würde 106° 18′, sowie die der Flächen D′, 76° 34′ betragen. Diese Winkel nähern sich denen des schwefelsauren Kalis sehr, und weichen von den Winkeln des Bleivitriols, Schwerspathes und Cölestins noch weniger ab, als die des Glaserits. Damit steht denn auch die Gröfse des Atomvolums im Einklange, welches bei dem wasserfreien schwefelsauren Natron im Mittel 330,18 ist, und also mit dem des Schwerspathes beinahe vollkommen übereinstimmt.

---

*) Poggendorff's Annalen XII, 139, Taf. I, Fig. 1, 2.

Zur besseren Uebersicht der hier dargelegten Verhältnisse mögen folgende Zusammenstellungen dienen:

	Specifisches Gewicht	Atom-gewicht *)	Atomvolum	
Glaserit	2,6232 Karsten	1089,3	415,26	412,23
	2,662 Kopp		409,2	
Thenardit	2,73 Cordier	887,17	324,95	330,18
	2,645 Thomson		335,41	
Schwerspath	4,356 D. L. G. Karsten	1458	334,7	329,37
	4,446 Mohs		327,9	
	4,48 G. Rose		325,44	
Bleivitriol	6,3 Hauy	1894,5	300,7	300,75
	6,298 Mohs		300,8	
Cölestin	3,967 D. L. G. Karsten	1148	289,38	293,47
	3,858 Mohs		297,56	
Karstenit	2,964 Klaproth	850	286,77	289,99
	2,899 Mohs		293,2	

	Atom-volum	Achsenverhältniss A : B : B′	Neigungen der Flächen E [∞A : B : B′]	D [A : B : ∞B′]	D′ [A : ∞B : B′]
$\dot{K}\dddot{S}$	412,23	0,7431 : 1 : 0,5717	120° 29′	106° 46′	75° 8′
$\dot{Na}\dddot{S}$	330,18	0,7494 : 1 : 0,5918	118° 46′	106° 18′	76° 34′
$\dot{Ba}\dddot{S}$	329,37	0,7659 : 1 : 0,6234	116° 22′	105° 6′	78° 18′
$\dot{Pb}\dddot{S}$	300,75	0,7686 : 1 : 0,6084	117° 20′	104° 55′	76° 49′
$\dot{Sr}\dddot{S}$	293,47	0,7817 : 1 : 0,6181	117° 10′	103° 58′	76° 2′
$\dot{Ca}\dddot{S}$	289,99	0,7636 : 1 : 0,6531	113° 42′	105° 16′	81° 6′.

Diese Zusammenstellung zeigt, daſs bei den wasserfreien Sulfaten mit Basen $= \dot{R}$, mit der Abnahme der Atomvolume, die Länge der kürzeren Horizontalachse im Allgemeinen zunimmt, mithin die Gröſse des stumpfen Basiswinkels abnimmt, wobei allein der Schwerspath eine Ausnahme macht. Ein ähnliches Verhältniſs fand H. Kopp **) bei den orthorhombischen Car-

*) Es sind hier die neuesten Bestimmungen der Atomgewichte benutzt, wie sie sich in der 10. Auflage von Wöhler's Grundriſs der unorganischen Chemie von diesem Jahre finden.

**) Poggendorff's Annalen LII, 263.

bonaten mit Basen = Ṙ. Bei diesen zeigte sich ein umgekehrtes Verhältnifs hinsichtlich der Hauptachse, welches bei den Sulfaten nach obiger Zusammenstellung nicht in gleichem Mafse hervortritt. — Eine Vergleichung der Krystallisationensysteme der wasserfreien Sulfate mit Basen = Ṙ mit den orthorhombischen Systemen der wasserfreien Carbonate mit gleichen Basen führt auf die Wahrnehmung, dafs auch unter diesen ein nahes Verwandtschaftsverhältnifs Statt findet. Der Unterschied zwischen den charakteristischen Winkeln der beiden Reihen von Salzen ist, wie aus einer unten gelieferten Zusammenstellung zu ersehen, nicht gröfser, als er bei den Krystallisationen derselben Reihe sich zeigt. Auch bestätigt sich hier der Zusammenhang zwischen der geringen Differenz der Atomvolume und der Aehnlichkeit der Krystallisationensysteme. Die Atomvolume der Carbonate sind sämmtlich kleiner als die der Sulfate; aber das gröfste Atomvolum jener ist nur unbedeutend geringer, als das kleinste Atomvolum dieser. Dabei macht sich bemerklich, dafs, wenn sich gleich auf solche Weise die Atomvolume der orthorhombischen Carbonate an die der Sulfate mit abnehmender Gröfse reihen, dasselbe doch nicht hinsichtlich der Achsen- und der davon abhängigen Winkelverhältnisse der Fall ist; so wie auch die Stellen, welche die einzelnen Substanzen in den beiden Reihen hinsichtlich der Gröfse der Atomvolume und der Achsenverhältnisse einnehmen, nicht dieselben sind. Dabei ist es beachtungswerth, welche Annäherung unter den Winkeln der Sulfate und Carbonate, denen dieselben Basen angehören, Statt findet, und wie der Gröfse der Annäherung die geringe Gröfse der Differenz der Atomvolume entspricht. Nachfolgende Zusammenstellung ergiebt hierüber das Nähere :

	Atom-volume	Differenz der Atom-volume	Neigungen der Flächen E [∞A : B : B′]	D [A : B : ∞B′]	D′ [A : ∞B : B′]
$\dot{Ba}\dddot{S}$	329,37	0,139	116° 7′	106° 54′	78° 18′
$\dot{Ba}\ddot{C}$	286,65		118° 30′	105° 6′	77° 30′
$\dot{Sr}\dddot{S}$	293,47	0,139	117° 10′	103° 58′	76° 2′
$\dot{Sr}\ddot{C}$	255,33		117° 19′	108° 12′	80° 12′
$\dot{Pb}\dddot{S}$	300,75	0,149	117° 20′	104° 55′	76° 49′
$\dot{Pb}\ddot{C}$	258,9		117° 13′	108° 16′	80° 20′
$\dot{Ca}\dddot{S}$	289,99	0,316	113° 42′	105° 16′	81° 6′
$\dot{Ca}\ddot{C}$	210,94		116° 16′	108° 27′	81° 33′

Naumann hat schon vor langer Zeit auf die grofse Aehnlichkeit aufmerksam gemacht *), welche zwischen den Krystallisationensystemen des *Aragonits* und *Kalisalpeters* nicht allein in den Winkeln der Grundform, sondern auch in dem Charakter der Flächencombinationen, und selbst in der Zwillingsbildung Statt findet. Die analogen Winkel beider Substanzen entfernen sich jedoch von einander um 1½—3 Grad, und damit steht auch die Differenz der Atomvolume im Zusammenhange, die sogar gröfser ist, als bei *Aragonit* und *Witherit*, welche nach H. Kopp ungefähr die Gränze zu bezeichnen scheint, wo der Erfahrung nach noch Homöomorphismus statt hat. Unter den orthorhombischen Carbonaten kommt der *Kalisalpeter* hinsichtlich der Basiswinkel dem *Witherite* am nächsten, und hier zeigt sich auch die geringste Differenz unter den Atomvolumen.

Um den Homöomorphismus der wasserfreien Sulfate, Carbonate und Nitrate mit Basen $= \dot{R}$ mit einem Blicke übersehen zu können, sind in nachfolgender Tabelle die Angaben der besonders charakteristischen Winkel nach verschiedenen Messungen zusammengestellt **):

*) Lehrbuch der Mineralogie, 1828, S. 261.

**) Die mit einem Stern bezeichneten Quellen sind die in dieser Arbeit zunächst benutzten. Die Winkel, bei welchen ein Kreuz steht, sind nur berechnet, ohne dafs die ihnen entsprechenden Flächen bisher an Krystallen beobachtet worden.

		E [∞A:B:B′]	D [A:B:∞B′]	D′ [A:∞D:D′]	BB′2 [∞A:B:2B′]	8P [A:B:B′]
Glaserit	*Mohs	120° 29′	106° 46′	†75° 8′	†97° 38′	131° 15′, 87° 34′, 112° 32′
$\dot{K}\ddot{S}$	Mitscherlich	120° 24′	106° 31′ 20″	75° 0′		
Thenardit						
$\dot{N}a\ddot{S}$	Mitscherlich	†118° 46′	†106° 18′	†76° 34′	†99° 36′	†130° 8′, 89° 12′, 111° 38′
Schwerspath	Hauy		105° 49′ 34″	78° 27′ 47″	101° 58′ 2″	
	Kupffer	116° 22′	105° 24′	78° 20′	102° 17′	
$\dot{B}a\ddot{S}$	*Mohs	116° 7′	105° 6′	78° 18′	102° 33′	128° 23, 91° 26′, 110° 44′
	Dufrénoy		105° 30′	78° 18′	102° 9′	
Bleivitriol	Hauy			76° 12′	101° 32′	
	Kupffer			76° 22′	101° 15′	
$\dot{P}b\ddot{S}$	*Mohs	†117° 20′	104° 55′	76° 49′	101° 15′	128° 58′, 89° 59′, 111° 48′
	Dufrénoy		104° 26′	76° 20′	101° 4′	
Cölestin	Hauy		102° 58′	75° 12′	101° 32′	
	Kupffer	†117° 32′	104° 4′	75° 40′		
$\dot{S}r\ddot{S}$	*Mohs	†117° 10′	103° 58′	76° 2′	101° 25′	128° 35′, 89° 33′, 112° 35′
	Dufrénoy		102° 58′	76° 0′	101° 32′	
Karstenit						
$\dot{C}a\ddot{S}$	*Miller	†113° 42′	†105° 16′	81° 6′	105° 8′	†127° 14′, 94° 14′, 108° 46′

		E [∞A:B:B′]	D [A:B:∞B′]	D′ [A:∞D:D′]	BB′2 [∞A:B:2B′]	8 P [A:B:B′]
Witherit BaC̈	*Phillips u. Naumann	118° 30′	108° 54′	+77° 30′		130° 13′, 87° 57′, 110° 49′
Alstonit BaC̈ + CaC̈	*Descloizeaux	118°50′40″	107° 5′	+77° 18′		130° 27′, 89° 40′, 110° 54′
Strontianit SrC̈	*Naumann	117° 19′	108° 12′	+80° 12′		130° 1′, 92° 11′, 108° 35′
	Dufrénoy	117° 32′	107° 50′			
Bleispath PbC̈	Hauy	117° 4′	109° 30′			
	*Mohs	117° 13′	108° 16′	+80° 20′		130° 0′, 92° 19′, 108° 28′
	Dufrénoy	117° 14′	108° 14′			
Aragonit CaC̈	Hauy	115° 56′	109° 28′			
	*Kupffer	116° 16′	108° 27′	81° 33′		129° 37′, 93° 30′, 107° 34′
	Dufrénoy	116° 10′	108° 6′			
Kalisalpeter KN̈	Hauy	120°	111° 14′			
	*Naumann	119°	109° 56′	+80° 4′		131° 27′, 91° 28′, 108° 12′
	Dufrénoy	119° 10′				

Schliefslich erlaube ich mir bei dieser Gelegenheit nur noch ein paar Bemerkungen, welche mit obigen Betrachtungen im Zusammenhange stehen. Es ist beachtungswerth, wie das Krystallisationensystem des *Kalisalpeters* den Systemen der orthorhombischen Carbonate mit Basen = $\dot{R}$ zunächst verwandt ist, wogegen dem *Natronsalpeter* Krystallformen eigen sind, welche sich denen der rhomboëdrischen Carbonate mit Basen = $\dot{R}$ nahe anschliefsen. Sollte hierdurch nicht die Vermuthung begründet werden, dafs bei den erwähnten Nitraten, ebenso wie bei jenen Carbonaten, ein *Dimorphismus* Statt finde, und dafs sich vielleicht künftig einmal unter besonderen Umständen ein *rhomboëdrischer Kalisalpeter*, so wie ein *orthorhombischer Natronsalpeter* zeigen werde?

Eine zweite Bemerkung findet sich bereits in der 2. Ausgabe meines Handbuches der Mineralogie *); da sie indessen, wie manches Andere, was in den Anmerkungen dieses Buches niedergelegt worden, der Beachtung sich entziehen möchte, so wiederhole ich sie bei dieser passenden Gelegenheit. *Alstonit* und *Barytocalcit* haben eine gleiche chemische Zusammensetzung, indem Beide aus gleichen Aequivalenten kohlensaurer Baryt- und Kalkerde bestehen ($\dot{Ba}\ddot{C} + \dot{Ca}\ddot{C}$). Das Krystallisationensystem des *Alstonits* gehört aber in die Verwandtschaftsreihe der wasserfreien orthorhombischen Carbonate mit Basen = $\dot{R}$, indem dieses Mineral gewissermafsen eine Verbindung von *Witherit* und *Aragonit* ist; wogegen dem *Barytocalcit* ein klinorhombisches System mit mikrodiagonaler Abweichung eigen ist. Wird hierdurch nicht die Vermuthung nahe gelegt, dafs den wasserfreien Carbonaten mit Basen = $\dot{R}$ ein *Trimorphismus* eigen sey, und dafs sich künftig vielleicht bei mehreren zu dieser Abtheilung gehörenden Mineralsubstanzen aufser den *orthorhombischen*

*) II, 1253.

und *rhomboëdrischen* Systemen, auch noch ein *klinorhombisches* Krystallisationensystem finden werde?

Ueber die Erzeugung des Cyans aus dem Stickstoff der Luft;

von *H. Rieken.*

Die bei den Hohöfen schon öfters beobachtete Bildung von Cyankalium scheint zuerst auf die Vermuthung geführt zu haben, das Cyan könne, bei sehr hoher Temperatur und bei Gegenwart von Kali, aus Kohle und dem Stickstoff der Luft erzeugt werden. Die, zum Theil auf directe Versuche gestützten Ansichten darüber blieben jedoch getheilt und es wurde diese, sowohl in theoretischer als in practisch-technischer Beziehung so aufserordentlich wichtige Frage theils bejaht, theils verneint. Unterdessen aber verbreitete sich in den neueren wissenschaftlichen und technischen Werken die Angabe, dafs in England eine Fabrik von Blutlaugensalz, gegründet auf die Erzeugung des Cyans aus dem Stickstoff der Luft, errichtet worden sey und täglich tausende von Pfunden von dieser Verbindung producire. Bei diesen widersprechenden Ansichten und Angaben beschlofs ich, durch eigene Versuche Aufschlufs zunächst über die Hauptfrage zu erhalten, ob unter geeigneten Umständen wirklich aus dem Stickstoff der Luft Cyan erzeugt werden kann. Diese Versuche, welche ich in dem Laboratorium zu Göttingen anstellte, haben ein vollkommen bejahendes Resultat gegeben; aber nachdem ich sie ganz beendigt hatte, fand ich, dafs diese Thatsache bereits durch Versuche von Bunsen und Playfair, die in ihrer grofsen Abhandlung über den Procefs der englischen

Roheisenbereitung beschrieben *) und daher, wie es scheint, wohl von den meisten Chemikern übersehen worden sind, auf ganz unzweifelhafte Weise festgestellt war. Ich halte daher die einzelne Beschreibung der von mir angestellten Versuche nun für überflüssig und halte es für hinreichend, das allgemeine bestätigende Resultat daraus anzugeben: *dafs kohlensaures Kali, innig gemengt mit Kohle und erhitzt in einem glühendheifs zugeführten Strom von Stickgas, bei einer Temperatur, bei der das Kalium reducirt wird, vollständig in Cyankalium verwandelt wird.*

Bei einem Versuche war die Verwandlung so vollständig, dafs die concentrirte Lösung des gebildeten Cyankaliums nicht im Geringsten mehr mit Säuren aufbrauste.

Ich habe alle erdenkliche Sorgfalt angewendet, um die Bildung von Cyan aus einem zufälligen Stickstoffgehalt der Kohle oder einem Ammoniakgehalt des angewandten Stickgases zu vermeiden. Die Kohle wurde aus dem reinsten weifsen Zucker, und das Kali aus krystallisirtem Bicarbonat bereitet. Das Gemenge wurde noch heifs in den Apparat gefüllt. Das Stickgas wurde aus atmosphärischer Luft bereitet, indem diese zuerst durch Schwefelsäure, dann durch ein Rohr mit frisch geschmolzenem Chlorcalcium und nachher durch einen mit Eisendrehspähnen gefüllten, bis zum Weifsglühen erhitzten langen Flintenlauf geleitet wurde. Unmittelbar so heifs trat es dann in das Rohr, worin das Kaligemenge enthalten war. Hierzu wandte ich theils Röhren von Porcellan, theils mit einem feuerfesten Beschlag versehene Flintenläufe an. Das Material war auf die Cyanbildung ohne Einflufs. Sie wurden in einem länglichen Ofen vermittelst eines Gebläses bis zum stärksten Weifsglühen erhitzt. Eine so hohe Temperatur und die Zuführung des Stickgases in glühend heifsem Zustande scheinen nothwendige Bedingungen

*) Journal für practische Chemie Bd. XLII, S. 262 und 396.

für die Cyanerzeugung zu seyn. Ohne Anwendung eines Gebläses und mit kaltem Stickgas bekam ich keine Spur Cyankalium. Die Erfüllung dieser Bedingungen bei Ausführung der Operation in grofsem Mafsstabe scheint eine grofse Schwierigkeit bei der practischen Anwendung zu werden.

Zu Anfang der Operation geht viel rauchiges, sich von selbst entzündendes Kohlenoxydgas fort; indessen verändert sich bald sehr bemerklich die Menge des entweichenden Gases im Verhältnifs zu dem einströmenden Stickgas, bis zuletzt, nach gänzlicher Verwandlung der Masse in Cyankalium, der weggehende Strom von Gas wieder so stark wird wie der zugeführte.

Ich habe aus dem so gebildeten Cyankalium krystallisirtes Blutlaugensalz und starke Blausäure und aus dieser krystallisirtes Quecksilbercyanid bereitet.

Schliefslich will ich noch einen Versuch erwähnen, der beweist, dafs zu dieser Cyanbildung nicht blofs freies Kalium, sondern zugleich eine so hohe Temperatur Bedingung ist, wie sie zum Freiwerden von Kalium aus Kali erforderlich ist. Als nämlich in einem Strom von Stickgas ein Gemenge von Kohle und Kalium bis zum vollen Glühen, also bis zur Verflüchtigung des Kaliums, erhitzt wurde, entstand keine Spur Cyankalium. Eben so wenig entstand dasselbe, als ein Gemenge von Kohle und Antimonkalium (geglühter Brechweinstein) bei vollem Rothglühen in Stickgas erhitzt wurde.

Ueber das Vorkommen des Amygdalins;

von *Wilh. Wicke.*

Das Amygdalin scheint viel verbreiteter vorzukommen und eine gröfsere botanisch-physiologische Bedeutung zu haben, als

man bisher angenommen hat. Aus den folgenden Versuchen geht hervor, dafs es namentlich auch ein fast allgemeiner Bestandtheil der Pomaceen ist. Die Nachweisung desselben geschah dadurch, dafs die Theile der verschiedenen Pflanzen mit Wasser destillirt und das Destillat vermittelst eines Eisensalzes auf Blausäure geprüft wurde, in der Voraussetzung, dafs kein anderer Pflanzenstoff, als das Amygdalin, die Eigenschaft habe, unter solchen Umständen Blausäure als Verwandlungsproduct zu liefern.

Ich bemerke noch, dafs ich diese Versuche während des Monats Mai angestellt habe (im Laboratorium zu Göttingen).

I. Pomaceen.

Pyrus Malus.

Die grünen Blätter, Rinde, Blüthen und Blüthenknospen gaben kein blausäurehaltiges Destillat.

Sorbus aucuparia.

Die jungen Triebe, nebst den noch unentfalteten Blättern, gaben ein stark blausäurehaltiges Destillat. Desgleichen reagirte das Destillat der Blattfiedern, der Blattstiele und besonders stark das der Rinde auf Blausäure. Dahingegen blieb bei dem, von den Blüthenknospen erhaltenen Destillate — diese waren kurz vor den Blüthenstielen abgebrochen — die Reaction aus.

Sorbus hybrida.

Das Destillat der Rinde dieses im südlichen Schweden wild und einzeln auch in Thüringen vorkommenden Baumes, so wie das, aus den diefsjährigen Trieben erhaltene, erwies sich als blausäurehaltig. Letzteres noch mehr als ersteres. Schwächer wurde die Reaction auf Blausäure in dem Destillate der Blättchen und Blattstiele; während das, aus den völlig entfalteten Blüthen erhaltene, bei der Reaction auf Berlinerblau anfangs nur

bläulich sich färbte und erst nach einigen Tagen Flocken von Berlinerblau absetzte.

Sorbus torminalis.

Die schon stark entwickelten Triebe, welche von den Blättern befreit waren, gaben ein Destillat, das stark nach Blausäure roch und in welchem sogleich bei der Reaction auf Berlinerblau ein verhältnifsmäfsig starker Niederschlag entstand.

Von den Blättern wurde eine ansehnliche Menge genommen, aber das Destillat färbte sich bei der erwähnten Reaction nur bläulich.

Das Destillat der Blüthen verrieth durch den Geruch Blausäure und enthielt davon nächst den Trieben am meisten.

Das Destillat der Rinde und Blüthenstiele verhielt sich wie das der Blätter.

Amelanchier vulgaris.

Das Destillat der Rinde erwies sich als aufserordentlich blausäurehaltig. Die Rinde war von den vorigjährigen Zweigen genommen.

Auch die Blätter gaben ein blausäurehaltiges Destillat. Im Verhältnifs zu der Menge der Blätter war der Blausäuregehalt des Destillats nicht bedeutend; aber doch gröfser, als bei Pyrus torminalis.

Die jungen Früchte, deren Stiele, so wie die jungen Triebe, gaben ein Destillat, das sogleich auf Blausäure reagirte.

Cotoneaster vulgaris.

Die jungen, noch sehr kurzen Triebe gaben ein Destillat, das auf Blausäure reagirte. Die Reaction war freilich nur schwach, so, dafs der Niederschlag von Berlinerblau sich erst nach einigen Tagen absetzte.

In dem Destillate der Rinde, der Blumen, welche von ihren Stielen getrennt waren, und der Blätter konnte keine Blausäure nachgewiesen werden.

Crataegus Oxycantha.

Nur beim Beginne der Vegetation war in dem Destillate der, vielleicht einen Zoll langen Triebe Blausäure nachzuweisen. Das Destillat, obgleich es sogleich einen Niederschlag von Berlinerblau gab, erwies sich doch als nur schwach blausäurehaltig. Später liefs sich in den Trieben, so wie in den Blättern, den Blüthenknospen und entfalteten Blüthen keine Blausäure nachweisen.

II. Amygdaleen.

Prunus domestica.

Zeigte ein ähnliches Verhalten, wie Crataegus. Die ganz jungen Triebe gaben beim Destilliren Blausäure. In dem Destillate der entwickelten Blätter und der Rinde war keine Blausäure nachzuweisen.

Das Destillat der entwickelteren Triebe enthielt nur Spuren von Blausäure.

Prunus Cerasus.

Weder die Wurzel-, noch die Astrinde, noch die Blätter und jungen Triebe gaben ein blausäurehaltiges Destillat. In dem Destillate der Fruchtknoten liefs sich ebenfalls keine Blausäure nachweisen.

Prunus Mahaleb.

Die Blätter, Rinde, die noch ganz jungen, wenig entwickelten Triebe, die Blüthentrauben, gaben ein Destillat, in welchem keine Blausäure nachzuweisen war. — Die betreffenden Theile wurden wiederholt untersucht.

Prunus Padus.

Bekanntlich ist das Amygdalin hier durch den ganzen Baum verbreitet. Destillirt man die Blätter, so erhält man ansehnliche Tropfen von Bittermandelöl, und bei der Reaction auf Blausäure einen starken Niederschlag von Berlinerblau.

Aus dem Mitgetheilten geht hervor, dafs das Amygdalin ein unter den Pomaceen sehr allgemein verbreiteter Stoff ist und dafs er bei verschiedenen selbst während der Wachsthumsperiode fortwährend producirt wird. Bei den Prunusarten scheint das anders zu seyn. In den grünen Organen der Kirsche und Pflaumen konnte das Amygdalin nicht nachgewiesen werden; in den Fruchtkernen der genannten Bäume ist es bekanntlich in bedeutender Menge enthalten. Es scheint hier ein ähnliches Verhalten Statt zu finden, wie bei Crataegus und Cotoneaster, wo, wenn die jungen Triebe anfangen sich zu entwickeln, Blausäure in dem Destillate nachzuweisen ist, während aus den übrigen Organen und später auch aus den Trieben kein blausäurehaltiges Destillat erhalten wird.

Dafs das Amygdalin bei dem Wachsthumsprocesse eine Rolle spielt, scheint auch daraus hervorzugehen, dafs es, selbst bei den Pflanzen, die es durch ihren ganzen Organismus enthalten, doch stets in den jungen Trieben in gröfster Menge gefunden wurde. So bei Sorbus torminalis und bei Amelanchier vulgaris.

Neue Wahrnehmungen über die harnige Säure (*Marcet's* Xanthicoxyd);

von *Fr. Göbel.*

Bisher galten die aus *harniger Säure* bestehenden thierischen Concretionen zu den gröfsten Seltenheiten, denn nur drei

Mal wurden dieselben seit ihrer Entdeckung durch Marcet, welcher die Masse derselben, wegen der gelben Farbe, mit der sie sich in Kaliflüssigkeit löste, Xanthicoxyd genannt hatte, wieder aufgefunden, nämlich von Laugier, Stromeyer und Dulk *). Sie waren sämmtlich in der Harnblase von Knaben angetroffen worden.

Liebig und Wöhler unterwarfen 1837 einen Theil von einer Concretion, welche Langenbeck durch eine Operation aus der Harnblase eines Knaben gewonnen hatte, die von Stromeyer als Marcet's Xanthicoxyd zwar erkannt, aber nicht weiter untersucht worden war, einer näheren Prüfung und erforschten durch eine Elementaranalyse die chemische Constitution derselben. Sie bestätigten zwar die von Marcet angegebenen physikalischen und chemischen Eigenschaften der Concretion, veränderten aber den Namen Xanthicoxyd in *harnige Säure*, weil die chemische Zusammensetzung der Harnsäure sich nur durch 1 At. Sauerstoff, das sie mehr als das Xanthicoxyd enthielt, von Letzterem unterschied, denn $C_5 H_2 N_2 O_3$ = Harnsäure und $C_5 H_2 N_2 O_2$ = harnige Säure.

Nach meinen Wahrnehmungen bestehen auch viele von den *orientalischen Bezoaren*, die ja in den Eingeweiden der zum Ziegengeschlechte gehörigen Thiere vorkommen, aus *harniger Säure*, und es ist dieselbe also verbreiteter, als man bisher glaubte, und in physiologisch-pathologischer Beziehung, wegen ihres verschiedenen örtlichen Vorkommens, nicht uninteressant **).

---

*) Schweigger's Journal XXVI, 29; Liebig und Wöhler's Annal. d. Pharmacie XXVI, 340; XLVIII, 18; Poggendorff's Annal. XLI, 339; Simon's Beiträge zur physiol. und pathol. Chemie I, 413.

**) Wenn man die aus harniger Säure bestehenden Concretionen auch als Producte der Zersetzung eines krankhaften Harnes, vielleicht durch eine alkalische Harngährung ausgeschieden, ansehen kann, da sie bisher nur in der Harnblase von Kindern angetroffen worden sind, und annähme, dafs diese krankhaften Ausscheidungen nur im

In einer kleinen Sammlung von thierischen Concretionen des hiesigen chemischen Kabinets, in der ich vor mehreren Jahren die aus Lithofellinsäure bestehende Concretion bereits entdeckte *), traf ich vor Kurzem eine Concretion an mit der Bezeichnung *„ein menschlicher Harnstein"*, die 414 Gran wog und ein spec. Gew. von 1,2459 besafs, und von der ich mich bald überzeugte, dafs sie zu den bisher so seltenen, aus harniger Säure bestehenden Concretionen gehörte, denn sie zeigte die bereits von Marcet, Liebig und Wöhler angeführten physikalischen Eigenschaften, so wie das eigenthümliche chemische Verhalten gegen Kalilösung und Salpetersäure.

Im Mittelpuncte der Concretion befand sich in einer Höhlung, als Kernmasse derselben, eine dem festen Talge an Farbe und Consistenz ähnliche Substanz, die sich verseifen liefs. Sie war in Wasser unlöslich, aber löslich in heifsem Aether und

---

jugendlichen Alter als niedrigere Oxydationsstufen der Harnsäure sich absonderten, so bleibt immer noch unerörtert, wie dasselbe Product in den Eingeweiden des thierischen Organismus einer besondern Thiergattung gebildet seyn mag? oder sollten vielleicht die aus *harniger Säure* bestehenden orientalischen Bezoare den Harnblasen der Thiere entnommen worden, also wirkliche Harnsteine seyn, und es hätten die Auffinder derselben, aus Unwissenheit, sie mit den Bezoaren der Eingeweide zusammengeworfen? Da ja der Harn der Wiederkäuer keine Harnsäure, sondern Hippursäure enthält, so dürfte sich, bei dem jetzigen Standpuncte der Chemie, durch eine vergleichende, genaue Untersuchung und specielle Prüfung des Harnes der Ziegen mit dem der Kinder auf *harnige Säure*, die Möglichkeit der Entstehung der aus harniger Säure bestehenden orientalischen Bezoare eher darthun lassen, als diefs durch anderweitige Erkundigungen bei den Einsammlern der Bezoare geschehen konnte, da diese Concretionen nicht mehr, wie in früheren Zeiten, theuer bezahlt und gesucht werden.

*) In dem hiesigen pharmaceutischen Institute fand ich vor Kurzem noch einen grofsen, über 600 Gran wiegenden Stein, der aus Lithofellinsäure besteht und als *„orientalischer Bezoar, Werth 130 Rubel"* bezeichnet war.

absolutem Alkohol, und schied sich nach dem Verdunsten und Erkalten der Lösung als ein krystallinisches Gemenge wieder ab, das unter dem Mikroscope a) nadel- und säulenförmige Krystalle von Margarinsäure, b) Gruppen und einzelne Krystalle von Stearinsäure in hellen rhombischen Tafeln mit Abrundung der stumpfen Ecken, und c) Tröpfchen von Elainsäure deutlich wahrnehmen liefs. Das Gewicht der talgähnlichen Kernmasse mag etwa 3—5 Gran betragen haben. Cholestearine, Lithofellinsäure und Harnsäure habe ich weder in der Kernsubstanz, noch sonst wo in der Concretion gefunden. Die ganze Masse der Concretion enthielt ebenfalls noch Spuren der Kernsubstanz, die sich durch heifsen Aether und Alkohol extrahiren liefsen und der wohl der eigenthümliche Fett- oder Wachsglanz beim Drücken der Concretionsmasse zuzuschreiben ist.

Aufser dem vorangeführten, aus harniger Säure bestehenden Harnsteine erkannte ich in der erwähnten Sammlung des chemischen Kabinets noch eine Anzahl von Concretionen, die als *orientalische Bezoare* bezeichnet waren, und von welchen mehrere schon durch ihr Aeufseres, namentlich durch ihre schwarzbraune Farbe, Glätte und Glanz, und durch ihr chemisches Verhalten zur Kalilösung und durch einige andere später angeführt werdende Eigenschaften, sich sogleich als aus harniger Säure bestehend zu erkennen gaben. Sie besafsen die Gröfse einer Haselnufs bis herab zu der einer grofsen Zuckererbse und ein Gewicht von 42 bis zu 5 Gran. Die Kernmasse war aber aus der im Mittelpuncte aller vorhandenen Höhlung verschwunden. Ebenso fanden sich nebenbei mehrere Fragmente von abgesprungenen concentrisch-schaligen Lamellen, und durch die Güte des Herrn Dr. Seetzen in Riga erhielt ich noch einen in seiner Apotheke aufgefundenen, 560 Gran wiegenden orientalischen Bezoar, der ein vollkommen gleiches Verhalten mit der oben angeführten, als ein menschlicher Harnstein bezeichneten Concretion, so wie mit den kleineren Bezoaren zeigte,

dessen Kernmasse aber ebenfalls aus der innersten Höhlung bereits verschwunden war *).

Bei weiterer Beschäftigung mit diesen Concretionen, insbesondere bei der Reindarstellung der harnigen Säure durch Auflösen in Kaliflüssigkeit und Wiederabscheiden derselben durch gewaschenes Kohlensäuregas, fand ich ferner:

1) dafs besonders die orientalischen Bezoare mit einem grünlich braunen Farbstoffe durchdrungen waren, der sich in Kaliflüssigkeit löste und durch Säuren wieder abgeschieden werden konnte **).

2) In Salpetersäure von 1,13 bis zu 1,35 spec. Gew. löste sich die Concretionsmasse, wie die gereinigte Säure, je nach der Concentration der Flüssigkeit, mit gelber oder grünlich brauner Farbe auf, die aber nach dem Verdünnen mit Wasser gelb erschien und beim Verdampfen im Wasserbade eine gelbe, an der Luft Feuchtigkeit anziehende Masse hinterliefs. Anders aber verhielt sich rauchende Salpetersäure von 1,47 bis 1,48

---

*) Die von Marcet analysirte Concretion wog nur 8 Gran, eben so die von Laugier; die von Dulk nur 7 Gr., während die von Langenbeck gefundene nahezu 350 Gr. nach Liebig's Angaben gewogen haben mag.

**) Bei der menschlichen Concretion war weniger Farbstoff als in den Bezoaren enthalten. Bei letzteren erschien er oft blaugrau und wurde nur zum Theil durch Kohlensäuregas neben der harnigen Säure aus der Kalilösung wieder abgeschieden, denn die davon abfiltrirte Flüssigkeit erschien stets noch dunkel gefärbt und gab auf Zusatz von Essigsäure, oder besser Salzsäure, noch ein dunkles Präcipitat von Farbstoff, der nach dem Trocknen eine glänzend schwarze Farbe, ähnlich dem getrockneten Blutroth, zeigte. Auch der Aetherauszug der Bezoare erschien bläulich, und eben so die durchs Verdunsten zurückgebliebene krystallinische Fettmasse. Hat dieses Pigment in einem bestimmten pathologischen Processe vielleicht die Absonderung der harnigen Säure im Organismus zu einer Concretion bewirkt und ist mit dieser in chemischer Verbindung geblieben? Will man den Farbstoff von der harnigen Säure trennen?

spec. Gew. bei 12° R. *). Werden auch nur Spuren von der Concretion oder von der gereinigten harnigen Säure mit einer solchen Salpetersäure übergossen, so lösen sich dieselben, wenn man sie mit ihrer etwa 6fachen Menge Säure übergiefst, innerhalb weniger Secunden zu einer rothbraunen Flüssigkeit auf, die, in Wasser gebracht, dasselbe mit der dem Murexid eigenthümlichen rothen Farbe färbt. Diese Färbung geht jedoch schon nach wenigen Minuten in eine bräunliche und endlich in eine gelbe über. Auf Schnee gebracht, erscheint die Farbe noch intensiver und erhält sich auch etwas länger unzersetzt. Dieses angeführte Verhalten giebt ein vortreffliches Erkennungsmittel der harnigen Säure ab, da dasselbe mit Harnsäure nicht hervorzubringen ist **).

---

*) Salpetersäure von 1,13 spec. Gew. wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam auf die gepulverte Concretion ein; bei mehrstündiger Berührung aber erfolgt unter schwacher Entbindung von gasigen Oxydationsstufen des Stickstoffs die Auflösung. Bei vorsichtigem Erwärmen beginnt bei 40° R. die Auflösung unter Entwickelung von Salpetergas und salpetriger Säure, wobei die Temperatur steigt, und fährt man damit bis zu 55° R. fort, so erfolgt rasch vollständige Lösung zu einer röthlichgelben Flüssigkeit, die beim Verdampfen im Wasserbade eine weifsgelbe Masse hinterläfst, die auch noch länger in dieser Temperatur erhalten, keinen Geruch mehr nach Stickstoffoxyden ausgab, sich leicht in Wasser mit gelber Farbe löste und Lackmuspapier röthete, an der Luft jedoch nach 24 Stunden eine alkalische Reaction zeigte.

**) Wenn man die harnige Säure mit solcher Salpetersäure (mit stärkerer konnte ich die Erscheinung nicht hervorrufen) etwa 12—16 Stunden in der Kälte (in einem mit Schnee umgebenen Glase) stehen läfst, so sondern sich nach einigen Tagen in der gelben Flüssigkeit säulenförmige helle, glänzende Krystalle ab, welche sich vorübergehend mit rother Farbe in Wasser lösen. — Die Flüssigkeit überhaupt enthält neben Oxalsäure und Alloxan wahrscheinlich noch andere Körper, welche Liebig und Wöhler bei ihrer klassischen Arbeit über die Harnsäure erhalten haben. Die Producte scheinen verschieden zu seyn, je nach der Temperatur, bei welcher die Salpetersäure darauf einwirkt, denn bei Erhöhung der Temperatur wird die harnige Säure sogleich zu einer gelben Flüssigkeit gelöst, die die erwähnte rothe Färbung des Wassers nicht mehr kund giebt.

3) Eben so dient das Verhalten des harnigsauren Kalis zu verschiedenen Metalloxyden zur Erkennung der harnigen Säure. Eisenchlorür- und Chloridlösung bringen augenblicklich mit einer Flüssigkeit, die harnigsaures Kali enthält, eine schwarze Färbung hervor, und eine ähnliche Färbung und ein schwarzes Präcipitat giebt sie auch mit einer salpetersauren Silberoxydlösung.

4) Die Herstellung der harnigsauren Salze ist aufserordentlich schwierig, wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit. Sie erscheinen unmittelbar nach ihrer Herstellung krystallisirt, wenn sie mittelst harnigsauren Kalis durch doppelte Affinität bereitet werden. Das harnigsaure Silberoxyd, das ich zur Ermittelung der Sättigungscapacität aus salpetersaurer Silberoxydlösung herstellte, enthielt jedoch nach dem Trocknen metallisches Silber beigemengt *). Das harnigsaure Kali und Natron zersetzen sich beim Trocknen an der Luft, wie im geschlossenen Raume über Schwefelsäure und im Vacuo der Luftpumpe und werden schwarz **). Bei der Bereitung dieser Salze unter vorsichtigem Zusetzen von harniger Säure zu einer erhitzten Kalilösung z. B. sondert sich ein gelbes krystallinisches, in Wasser schwerlösliches Kalisalz ab, das aber während des Trocknens gröfstentheils seine krystallinische Structur verliert und sich schwarz

---

*) Die leichte Zersetzbarkeit des harnigsauren Silberoxyds giebt sich schon dadurch zu erkennen, dafs beim Erhitzen von harnigsaurem Kali mit Silbersolution partielle Absonderung von metallischem Silber erfolgt, auch trübt sich beim Auswaschen des Präcipitats das Wasser und färbt sich zuerst gelblich, dann braun; ein Beweis, dafs sich das Präparat schon beim Auswaschen an der Luft partiell zersetzt und zur Bestimmung der Sättigungscapacität der harnigen Säure nicht eignet.

**) Wenn man im Uebermafs harnige Säure in eine erhitzte Kalilösung einträgt und heifs filtrirt, so sondern sich nach dem Erkalten und nach dem Verdampfen der braungelben Lösung über Schwefelsäure büschelförmig krystallisirte vierseitige Säulchen, die sich hin und wieder zu Tafeln verflächen, ab.

färbt. Am geeignetsten scheinen mir zur Bestimmung der Sättigungscapacität der harnigen Säure ihre Verbindungen mit den erdähnlichen Alkalien, namentlich mit Baryt, zu seyn. Der harnigsaure Baryt erscheint als ein krystallinisches gelbes Pulver. Da aber gerade jetzt meine Zeit anderweitig sehr in Anspruch genommen ist, so kann ich erst später die Fortsetzung der angedeuteten Untersuchungen wieder aufnehmen, mag sie aber nicht bis dahin zurückhalten, sondern veranlassen, dafs Andere dieselben erweitern, da es nach dem Angedeuteten leicht ist, unter den Bezoaren die aus *harniger Säure* bestehenden zu erkennen, indem auch Lipowitz *) solche Bezoare bemerkt zu haben scheint, in welchen er eine aber neue Säure, die er Bezoarsäure nennt, gefunden zu haben glaubt. Schliefslich erlaube ich mir nur noch zu bemerken, dafs die harnige Säure in mikroscopischen farblosen Säulchen erscheint.

Ueber einige neue Aetherarten;

von *G. Chancel* **).

Durch Destilliren einer Mischung gleicher Aequivalente von wohlgetrocknetem ätherschwefelsaurem Kali und der Verbindung $C_4 H_5 KO$, welche durch Einwirkung von Kalium auf wasserfreien Alkohol entsteht, erhielt Chancel gewöhnlichen Aether, dessen Formel auch er $C_8 H_{10} O_2$ schreibt, und dessen Bildung

*) Simon's Beiträge zur physiol. und patholog. Chemie I, 463.

**) Aus mehreren Briefen Chancel's an Gerhardt (Laurent und Gerhardt's Compt. rend. des trav. chim. 1850, 369. 403. 405) auszugsweise zusammengestellt. Die Schreibart der Formeln ist die von Chancel gebrauchte, nur für die bei uns gebräuchlichen Atomgewichte (H = 1, O = 8, C = 6) übersetzt.

er als darauf beruhend betrachtet, dafs 1 Aequivalent Alkohol die Elemente von 1 Aequivalent ölbildendes Gas fixire :

$$\underbrace{S_2O_8\left(\overset{H}{C_4H_4}\right)K}_{\text{ätherschwefels. Kali}} + C_4H_5(K)O = \underbrace{S_2O_8K_2}_{\text{schwefels. Kali}} + \underbrace{C_4H_5\left(\overset{H}{C_4H_4}\right)O_2}_{\text{Aether.}}$$

Durch Destillation von methylätherschwefelsaurem Kali mit der Verbindung C_4H_5KO erhielt Chancel ein entzündliches, in Wasser nur sehr wenig lösliches, eigenthümlich ätherartig riechendes Gas (bei 22° beobachtet), dieselbe Verbindung $C_6H_8O_2$, welche Williamson *) auf andere Weise darstellte.

Chancel macht noch aufmerksam darauf, dafs bei der Formel $C_8H_{10}O_2$ für den Aether der Siedepunkt desselben um gerade so viel von dem des Alkohols absteht, wie der Siedepunkt der aus dem Alkohol sich ableitenden Aetherarten von dem der entsprechenden Säuren (des Essigäthers z. B. von dem der Essigsäure), und dafs auch dieses dafür spreche, den Aether als aus dem Alkohol durch Zutreten der Elemente von C_4H_4 entstanden zu betrachten.

Er fand weiter, dafs durch Destillation gleicher Aequivalente von ätheroxalsaurem oder von ätherkohlensaurem Kali und von ätherschwefelsaurem Kali Aetherarten entstehen, welche sowohl der Alkohol- als der Holzgeistreihe angehören; eine Aetherart, $C_{10}H_8O_8$, die er als *Oxalvinomethylid* oder *Oxalmethylovinid* benennt (welche man auch als *oxalsaures Aethyloxyd-Methyloxyd* bezeichnen könnte), und eine andere, $C_8H_8O_6$, *Carbovinomethylid (kohlensaures Aethyloxyd-Methyloxyd)*.

$$\underbrace{C_4O_8\left(\overset{H}{C_2H_2}\right)K}_{\substack{\text{methylätheroxals.}\\ \text{Kali}}} + \underbrace{S_2O_8\left(\overset{H}{C_4H_4}\right)K}_{\substack{\text{ätherschwefels.}\\ \text{Kali}}} = \underbrace{\begin{matrix}C_4H_4, H\\ C_2H_2, H\end{matrix}\Big\{\, C_4O_8}_{\substack{\text{oxalsaures}\\ \text{Aethyloxyd-Methyloxyd}}} + \underbrace{S_2O_8K_2}_{\substack{\text{schwefels.}\\ \text{Kali.}}}$$

$$\underbrace{C_2O_6\left(\overset{H}{C_2H_2}\right)K}_{\substack{\text{methylätherkohlens.}\\ \text{Kali}}} + \underbrace{S_2O_8\left(\overset{H}{C_4H_4}\right)K}_{\substack{\text{ätherschwefels.}\\ \text{Kali}}} = \underbrace{\begin{matrix}C_4H_4, H\\ C_2H_2, H\end{matrix}\Big\{\, C_2O_6}_{\substack{\text{kohlensaures}\\ \text{Aethyloxyd-Methyloxyd}}} + \underbrace{S_2O_8K_2}_{\substack{\text{schwefels.}\\ \text{Kali.}}}$$

---

*) Diese Annalen LXXVII, 40.

Das oxalsaure Aethyloxyd-Methyloxyd erhielt Chancel auch durch Destillation von ätheroxalsaurem Kali mit methylätherschwefelsaurem Kali. Er beginnt mit der Darstellung von Oxaläther, welchen man nach ihm in reichlicher Menge erhält, indem man absoluten Alkohol tropfenweise auf Oxalsäure fallen läfst, welche auf 180 bis 200° erhitzt ist. Keins der übrigen Verfahren komme diesem gleich, welches für 100 Gewichtstheile angewendeter Oxalsäure 80 Gewichtstheile Oxaläther gebe. Diesen Aether verwandelt er nach Mitscherlich's Methode in ätheroxalsaures Kali, trocknet dieses Salz zuerst bei 100°, dann im luftleeren Raume, mischt es innig mit einem gleichen Gewicht gleichfalls sorgfältig getrocknetem methylätherschwefelsaurem Kali, und destillirt bei sehr mäfsiger Hitze im Sandbade. Die Mischung bläht sich dabei stark auf, und um die Destillation bei hinreichend niedriger Temperatur vollenden zu können, war es nöthig, die Mischung mit Bimsstein zu mengen. So erhielt er ziemlich viel oxalsaures Aethyloxyd-Methyloxyd als gelbliche Flüssigkeit von ziemlich durchdringendem Geruch nach Zwiebeln; letzterer wird durch Beimengung einer geringen Menge einer schwefelhaltigen Verbindung hervorgebracht, die bei wiederholter Destillation über Chlornatrium zerstört wird; zur weiteren Reinigung des oxalsauren Aethyloxyd-Methyloxyds wird es mit kaltem Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium zusammenstehen lassen und über Bleioxyd rectificirt. Es ist dann farblos und von schwachem aromatischem Geruch, unlöslich in Wasser, vom spec. Gewicht 1,27 bei 12°, siedet zwischen 160 und 170° und destillirt unzersetzt über, und brennt mit heller blaugesäumter Flamme. Seine Zusammensetzung ergab sich

	berechnet	gefunden
10 Aeq. Kohlenstoff	45,4	45,1
8 „ Wasserstoff	6,1	6,4
8 „ Sauerstoff	48,5	48,5
	100,0	100,0.

Die Dampfdichte wurde = 4,677 gefunden, für eine Condensation von $C_{10}H_8O_8$ auf 4 Volume berechnet sich 4,566.

In kochendem Wasser löst sich dieser Aether vollständig auf, unter Zersetzung zu Holzgeist, Weingeist und Oxalsäure. Kaltes Wasser und feuchte Luft zersetzen ihn allmälig. Durch eine Lösung von Aetzkali wird er sogleich zersetzt; 100 Theile des Aethers gaben bei dieser Zersetzung 68,0 Oxalsäure (C_2HO_4); die Rechnung fordert 68,2. Bei Behandlung mit Ammoniak bildet sich sogleich ein weifser Niederschlag von Oxamid.

Bei Destillation äquivalenter Gewichtsmengen von xanthonsaurem Kali und methylätherschwefelsaurem Kali erhielt Chancel eine Aetherart $C_8H_8O_2S_4$, welche er als *zweifach-geschwefeltes Carbomethylovinid* bezeichnet (kohlensaures Aethyloxyd-Methyloxyd, worin 4 Aequivalente Sauerstoff durch 4 Aequivalente Schwefel vertreten sind).

$$\underbrace{S_2O_8, C_2H_3, K}_{\text{methyläther-schwefels. Kali}} + \underbrace{C_2O_2S_4, C_4H_5, K}_{\text{xanthons. Kali}} = \underbrace{S_2O_8K_2}_{\text{schwefels. Kali}} + C_2O_2S_4, C_2H_3, C_4H_5$$

Diese Aetherart ist eine hellgelbe Flüssigkeit von 1,123 spec. Gewicht bei 11°, schmeckt süfs, riecht stark und ätherisch, aber nicht unangenehm, siedet bei 179° und destillirt bei dieser Temperatur ohne Zersetzung; sie entzündet sich leicht, und brennt mit der blauen Flamme des Schwefels unter Bildung einer grofsen Menge schwefliger Säure. Die Zusammensetzung ergab sich

		berechnet	gefunden
8 Aequivalente	Kohlenstoff	35,3	35,7
8 „	Wasserstoff	5,9	6,0
2 „	Sauerstoff	11,8	—
4 „	Schwefel	47,0	—
		100,0.	

Die Dampfdichte wurde gefunden = 4,652; für $C_8H_8O_2S_4$ und eine Condensation auf 4 Volume berechnet sich 4,680.

Untersuchung der Aachener Schwefelquellen;

von *J. Liebig.*

Qualitative Analyse.

Die in gewöhnlicher Weise vorgenommene qualitative chemische Untersuchung des Wassers der Kaiser-, Cornelius-, Rosen- und Quirinusquelle, sammt den diesen Quellen entsprechenden Mutterlaugen und sinterartigen Absätzen ergab als Bestandtheile derselben:

Basen	Säuren oder sie vertretende Elemente
Kali	Chlor
Natron	Brom
Lithion	Jod
Kalk	Fluor
Magnesia	Schwefel
Strontian	Schwefelsäure
Eisenoxydul	Phosphorsäure
Manganoxydul	Kohlensäure
Thonerde	Kieselsäure
Ammoniak	

organische Materie.

Bis auf Kali, Eisenoxydul, Jod und Brom sind diefs die nämlichen Bestandtheile, welche Herr Dr. Monheim in seiner ausgezeichneten Untersuchung (die Heilquellen von Aachen, Burtscheid 1829) aufgeführt hat. Ein lösliches phosphorsaures Salz mit alkalischer Basis hat sich in keinem Wasser der vier untersuchten Quellen auffinden lassen, wie denn ein solches Salz in einem Wasser, welches kohlensauren Kalk und kohlensaure Magnesia aufgelöst in Kohlensäure enthält, mit diesen alkalischen Erden unverträglich ist.

Wenn die Bestandtheile dieser Quellen in einer ähnlichen Weise, wie diefs von Herrn Dr. Monheim geschehen, nach

den quantitativen Verhältnissen der Basen und Säuren geordnet werden, so sind darin enthalten:

a. In Wasser für sich lösliche Verbindungen	b. In freier Kohlensäure gelöste Verbindungen
schwefelsaures Kali	kohlensaurer Kalk
„ Natron	„ Strontian
kohlensaures Natron	kohlensaure Magnesia
„ Lithion	kohlensaures Eisenoxydul
Chlornatrium	„ Manganoxydul
Jodnatrium	phosphorsaure Thonerde
Bromnatrium	
Schwefelnatrium	
Ammoniak	
Fluorcalcium	

organische Materie.

Von diesen Verbindungen sind nur kohlensaures Manganoxydul, kohlensaurer Strontian, Fluorcalcium, phosphorsaure Thonerde und Ammoniak in so unbedeutender Menge vorhanden, dafs ihre quantitative Bestimmung entweder gar nicht, oder doch nur in den sinterartigen Absätzen vorgenommen werden konnte. Der in Wasser unlösliche Theil enthält nur Spuren von Phosphorsäure, durch Erwärmen mit Salpetersäure und molybdänsaurem Ammoniak nachweisbar. Den Strontiangehalt der im Wasser unlöslichen Salze erkennt man am besten, indem man dieselben in salpetersaure Salze verwandelt, alsdann glüht, mit Wasser auskocht, und das mit Salpetersäure neutralisirte Filtrat zur Trockne verdunstet, wo ein Rückstand bleibt, welcher in Weingeist gelöst beim Anzünden desselben die Flamme carminroth färbt, in seiner wässerigen Lösung durch Gypswasser und verdünnte Schwefelsäure gefällt wird und diesen Eigenschaften nach aus salpetersaurem Strontian besteht.

Zur Aufsuchung des Lithions wurde der unlösliche Theil der Mutterlauge mit Wasser ausgekocht, das Filtrat mit den löslichen Salzen vermischt, mit Salzsäure neutralisirt, zur Trockne

verdunstet und mit Alkohol ausgezogen. Der Auszug wurde nochmals eingetrocknet und nun mit einer Mischung von wasserfreiem Aether und Alkohol behandelt. Die so erhaltene Lösung zeigte die dunkel carminrothe Flamme der Lithionverbindungen und gab, mit phosphorsaurem Natron eingedampft, das bekannte schwerlösliche Doppelsalz von phosphorsaurem Natron-Lithion.

Verdampft man die in Wasser löslichen Salze der Aachener Quellen (nach dem Sättigen mit Essigsäure oder Salzsäure) zur Trockne und behandelt mit Alkohol, so giebt die alkoholische Lösung mittelst Platinchlorid einen reichlich gelben Niederschlag von Kaliumplatinchlorid.

Behandelt man die Mutterlauge des in Wasser löslichen Theils der Aachener Quellen mit wenig Chlor und schüttelt dann mit Aether, so färbt sich letzterer, durch Aufnahme von Brom, gelbbraun. Durch Destillation mit etwas Salzsäure und Braunstein wurde das Brom in Substanz abgeschieden. — Digerirt man die eingetrocknete Mutterlauge wiederholt mit Alkohol und vermischt man (nach dem völligen Verjagen des Alkohols) die wässerige Lösung des Rückstandes mit Stärkekleister und etwas Salpetersäure, so tritt die intensiv blaue Färbung der Jodstärke ein.

Arsen und Zinn war weder in den sinterartigen Absätzen der Aachener Quellen, noch in dem unlöslichen Theil der Mutterlauge nachzuweisen, dagegen ergab sich darin die Gegenwart von einer äufserst geringen Menge *Kupferoxyd*.

Ein Versuch auf Borsäure gab ebenfalls ein negatives Resultat.

Die in den Quellen vorhandene aufgelöste organische Materie ist stickstoffhaltig und bituminöser Natur. Erhitzt man den eingetrockneten Rückstand der Aachener Quellen (nach dem Sättigen mit Salzsäure) zum gelinden Glühen, so tritt Bräunung oder Schwärzung ein, es sublimirt ein Hauch von Salmiak an eine darüber gehaltene Glasplatte, und bei gröfseren Mengen verbreitet sich ein deutlicher Petroleumgeruch. Ein Absatz von

organischer Substanz beim Eindampfen des Wassers wurde nicht wahrgenommen.

Die aus den Quellen aufsteigenden Gase sind, wie auch schon Hr. Dr. Monheim nachgewiesen hat, sauerstofffrei; sie enthalten neben Stickgas und Kohlensäure etwas Grubengas, die Kaiserquelle auch etwas freies Schwefelwasserstoffgas. Die im Wasser absorbirten Gase sind ohne Zweifel ebenfalls sauerstofffrei, sofern der bei der Kaiserquelle und der Quirinusquelle aufgefundene äuſserst geringe Sauerstoffgehalt von atmosphärischer Luft abzuleiten ist, welche bei dem Auspumpen und Auskochen noch in dem angewendeten Apparat blieb *).

Quantitative Analyse.

Die quantitative Analyse der Aachener Quellen wurde nach der für ähnliche Wasser gebräuchlichen Methode ausgeführt.

Die Bestimmung der *Schwefelsäure* geschah als schwefelsaurer Baryt, nach dem Ansäuren mit Salzsäure; die des *Chlors* als Chlorsilber, nach dem Ansäuren mit Salpetersäure; die des *kohlensauren Natrons* (nach seiner Verwandlung in Chlornatrium) ebenfalls als Chlorsilber und durch Berechnung aus der Differenz; die des *Kalis* als Kaliumplatinchlorid; die der *Kieselerde* durch Verdampfen des mit Salzsäure übersättigten Wassers zur Trockne und Wiederaufnahme des Rückstandes in verdünnter Salzsäure; die des *Eisenoxyduls* (durch Uebersättigen dieser sauren Lösung mit Ammoniak) als Oxyd; die des *Kalks* durch Fällung des Filtrats mit oxals. Ammoniak; die der *Magnesia* als pyrophosphors. Salz.

*) Der Apparat, welcher zum Auffangen der in Wasser absorbirten Gase behufs der Analyse benutzt wurde, ist von Hrn. Prof. Bunsen angegeben und wird ohne Zweifel von demselben in seinen Untersuchungen über die Quellen Islands beschrieben werden. Herr Prof. Bunsen hat die Güte gehabt, die Analyse der Gase, die sich aus dem Wasser freiwillig entwickeln und die durch Kochen ausgetrieben werden, auszuführen, und ich sage demselben, sowie Herrn Prof. Will, der mich bei den Bestimmungen der andern Bestandtheile unterstützte, für ihre freundliche Hülfe meinen besten Dank. J. L.

Der Gehalt an Bromnatrium wurde ermittelt, indem ein bestimmtes Volum Mutterlauge (einem bekannten Gewicht Wasser entsprechend) mit Chlorwasser und Aether geschüttelt und die Intensität der Farbe der ätherischen Bromlösung verglichen wurde mit einem gleichen Volum einer ätherischen Bromlösung von bekanntem Gehalt.

Das Jodnatrium wurde als Jodpalladium bestimmt in dem alkoholischen Auszug eines bestimmten Gewichts Mutterlauge der *Kaiserquelle*. Da in den übrigen Mutterlaugen (die von einer bedeutend kleineren Menge Wasser dargestellt waren) der Jodgehalt wohl qualitativ nachweisbar, aber seiner Menge nach nicht bestimmbar war, so wurde für die übrigen Quellen der Jodnatriumgehalt aus dem Verhältnifs des Chlornatriums zum Jodnatrium in der Kaiserquelle berechnet, in der wohl nicht unbegründeten Voraussetzung, dafs beide Elemente in demselben Verhältnisse in den verschiedenen, aber Einem Heerde ihren Ursprung verdankenden Quellen vorhanden seyen.

Die Ermittelung des Gehalts der Aachener Quellen an Schwefelnatrium geschah durch Titrirung mittelst einer Jodlösung von bekanntem Gehalt, in dem vorher bei Luftabschlufs erkalteten und mit Essigsäure neutralisirten Wasser *).

Das Lithion wurde in derselben Weise, wie oben zur qualitativen Nachweisung angegeben, durch Ausziehen mit wasserfreiem Aether und Alkohol als Chlorlithium bestimmt und dazu die Eindampfrückstände aller Quellen zusammengenommen verwendet.

---

*) Die Bestimmungen, welche den unten folgenden Berechnungen zu Grunde gelegt worden sind, wurden mit grofser Gefälligkeit von den Herren Dr. Victor Monheim und Dr. Hasenclever ausgeführt. Die Versuche, den Gehalt an Schwefelnatrium in der Form von Schwefelarsen mittelst einer salzsauren Auflösung von arseniger Säure auszufällen, gaben sämmtlich eine zu niedrige Zahl, ohne Zweifel sofern ein Theil des Schwefelwasserstoffs mit der sich entwickelnden Kohlensäure abdunstete, bevor er sich mit der arsenigen Säure umsetzen konnte.

Der Eindampfrückstand von 282 Pfd. Wasser = 131900 Grm. gab in dieser Weise an

Chlorlithium . . . . 0,442 Grm.

entsprechend an

in 1000 Thln.

kohlensaurem Lithion . . . 0,00029.

Das Gesammtvolum der Quellen an kohlensaurem Gas wurde in der Art bestimmt, dafs ein bekanntes Volum frisch geschöpftes Wasser mit einer Mischung von Chlorcalcium und Ammoniak gefällt und der alle Kohlensäure enthaltende Niederschlag auf seinen Kohlensäuregehalt untersucht wurde. Durch Abzug der an Natron, Kalk, Magnesia und Eisenoxydul (als einfach-kohlensaure Salze) gebundenen Kohlensäure von dem Gesammtgewicht derselben, erhielt man das der freien und halbgebundenen (mit den obigen einfach-kohlensauren Salzen zu doppelt-kohlensauren vereinigten) Kohlensäure.

Temperaturangaben über die Aachener Schwefelquellen.

a. *In Reaumur'schen Graden.*

Beobachter	Kaiser-quelle	Quirinus-quelle	Rosen-quelle	Cornelius-quelle
Belu (1812)	44°	36°	35°	—
Monheim	46°	38°	37°	37°
Hasenclever	44°	39°,2	37°,9	36°
Heis	44°,6	40°,5	38°,4	37°,3
Liebig (Septbr. 1850) .	44°	39°,7	37°,6	36°,3
b. *In Centesimalgraden.*				
Belu	55°	45°	43°	—
Monheim	57°,5	47°,5	46°,2	46°,2
Hasenclever	55°	49°	47°,4	45°,0
Heis	55°,7	50°,6	48°,0	46°,6
Liebig *)	55°	49°,7	47°	45°,4
Specifische Gewichte.				
Bei 16° Cels.	1,00349	1,00327	1,00315	1,00305
Summe der fixen Bestandtheile.				
In 1000 Theilen . . .	4,10190	3,96961	3,89075	3,73056

*) Mittelst eines Thermometers von Mauch. Ein Thermometer von Dove zeigte 36°,1 und 11°,9 R., während ersteres auf 44°,4 und 14°,5 C. stand.

Zusammensetzung der Aachener Schwefelquellen.

A. *In 1000 Theilen.*

Nicht flüchtige Bestandtheile	Kaiserquelle	Corneliusquelle	Rosenquelle	Quirinusquelle
a. *In wägbarer Menge.*				
Chlornatrium	2,63940	2,46510	2,54588	2,59595
Bromnatrium	0,00360	0,00360	0,00360	0,00360
Jodnatrium	0,00051	0,00048	0,00049	0,00051
Schwefelnatrium . . .	0,00950	0,00544	0,00747	0,00234
Kohlensaures Natron .	0,65040	0,49701	0,52926	0,55267
Schwefelsaures Natron .	0,28272	0,28664	0,28225	0,29202
„ Kali .	0,15445	0,15663	0,15400	0,15160
Kohlensaurer Kalk . .	0,15851	0,13178	0,18394	0,17180
Kohlensaure Magnesia .	0,05147	0,02493	0,02652	0,03346
Kohlens. Eisenoxydul .	0,00955	0,00597	0,00597	0,00525
Kieselerde	0,06611	0,05971	0,05930	0,06204
Organische Materie . .	0,07517	0,09279	0,09151	0,09783
Kohlensaures Lithion .	0,00029	0,00029	0,00029	0,00029
Kohlensaurer Strontian	0,00022	0,00019	0,00027	0,00025
b. *In unwägbarer Menge.*				
Kohlens. Manganoxydul	—	—	—	—
Phosphorsaure Thonerde	—	—	—	—
Fluorcalcium	—	—	—	—
Ammoniak	—	—	—	—
Summe der nicht flüchtigen Bestandtheile	4,10190	3,73056	3,89075	3,96961
Directe Bestimmung .	3,9242	3,7679	3,77008	3,8264

B. *In einem Pfunde = 7680 Gran.*

Nicht flüchtige Bestandtheile.	Kaiserquelle	Corneliusquelle	Rosenquelle	Quirinusquelle
Chlornatrium	20,2705	18,9339	19,5520	19,9369
Bromnatrium	0,0276	0,0276	0,0276	0,0276
Jodnatrium	0,0040	0,0037	0,0038	0,0039
Schwefelnatrium . .	0,0729	0,0418	0,0574	0,0180
Kohlensaures Natron .	4,9950	3,8170	4,0647	4,2444
Schwefelsaures Natron .	2,1712	2,2014	2,1757	2,2427
„ Kali .	1,1861	1,2039	1,1827	1,1643
Kohlensaurer Kalk . .	1,2173	1,0121	1,4125	1,3294
Kohlensaure Magnesia .	0,3952	0,1917	0,2036	0,2569
Kohlensaurer Strontian .	0,0016	0,0015	0,0021	0,0019
Kohlens. Eisenoxydul .	0,0733	0,0458	0,0458	0,0403
Kieselerde	0,5077	0,4586	0,4554	0,4764
Organische Materie . .	0,5773	0,7126	0,7028	0,7513
Kohlens. Manganoxydul	—	—	—	—
Phosphors. Thonerde .	—	—	—	—
Fluorcalcium	—	—	—	—
Kohlensaures Lithion .	0,0022	0,0022	0,0022	0,0022
Ammoniak	—	—	—	—
Summe der nicht flüchtigen Bestandtheile	31,5019	28,6538	29,8883	30,4963

a. *Im Wasser absorbirte Gase.*

100 Volumina des durch Auskochen bei Luftabschlufs erhaltenen Gases enthalten :

	Kaiserquelle	Corneliusquelle	Rosenquelle	Quirinusquelle
Stickstoff	9,00	7,79	9,14	6,41
Kohlensäure	89,40	92,21	90,31	93,25
Grubengas	0,37	Spur	0,55	0,26
Schwefelwasserstoff . .	0,00	0,00	0,00	0,00
Sauerstoff	1,23	0,00	0,00	0,08
	100,00	100,00	100,00	100,00

b. *Im Wasser aufsteigende Gase.*

100 Volumina enthalten :

	Kaiser-quelle	Cornelius-quelle
Stickstoff	66,98	81,68
Kohlensäure	30,89	17,60
Grubengas	1,82	0,72
Schwefelwasserstoff	0,31	0,00
Sauerstoff	0,00	0,00
	100,00	100,00

a. *Gehalt der Quellen an absorbirten Gasen, welche durch Kochen im luftleeren Raume entwickelt werden.*

1000 Cubikcentimeter (= 1 Liter) Wasser enthalten, bei 0° und 760mm Druck.

Absorbirte Gase in Cubikcentimetern	Kaiser-quelle	Cornelius-quelle	Rosen-quelle	Quirinus-quelle
Stickstoff	12,78	12,54	14,71	7,31
Kohlensäure	126,94	148,46	145,40	106,30
Grubengas	0,52	Spur	0,89	0,30
Schwefelwasserstoff . .	—	—	—	—
Sauerstoff	1,76	—	—	0,09
Gesammtvolum in CC. .	142,00	161,00	161,00	114,00

b. *Gesammtvolum der absorbirten Kohlensäure.*

1000 Cubikcentimeter Wasser (= 1 Liter) enthalten, bei 0° und 760mm Druck.

Freie und halbgebundene Kohlensäure . . .	251,5	283	252	154

Ein krystallinisches Kalkphosphat in einem Harnröhrenstein;

von *J. Schlofsberger* in Tübingen.

Der phosphorsaure Kalk findet sich im Pflanzen- und Thierorganismus, wo er darin physiologisch oder pathologisch in ungelöster fester Form auftritt, fast durchaus nur in amorphen Ablagerungen oder mit organisirten Materien chemisch verbunden. Um so bemerkenswerther war mir das Auftreten eines entschieden *krystallinischen Kalkphosphats* in einem Urethrasteine, welchen ich vor einiger Zeit von Herrn Prof. W. von Rapp mitgetheilt erhalten hatte.

Diese Concretion, welche aus der *Harnröhre* eines *zahmen Schweins* herausgeschnitten worden war, hatte beinahe die Gröfse eines kleinen Taubeneis, eine rundliche Form und eine matte gelblich-weifse Oberfläche, auf welcher stellenweise Fetzen eines hautartigen Ueberzugs oder Anhängsels (wahrscheinlich eingetrockneter Harnröhrenschleim) sich befanden. Der frische Bruch des Steins zeigte eine zum weitaus gröfsten Theile krystallinisch-blättrige Bruchfläche; nur an der Peripherie war eine kaum liniendicke, matt und erdig aussehende Auflagerung bemerklich, welche mit Säuren aufbrauste und bei der Untersuchung sich als kohlensaurer Kalk erwies; bei der nachfolgenden Analyse der Hauptsubstanz des Steins wurde sie sorgfältig abgelöst und weiter nicht mehr in Betracht gezogen.

Die Hauptmasse der Concretion bestand aus glänzenden, beinahe farblosen, *spathartigen Krystallblättern*, welche von dem Mittelpunkte aus gegen die Oberfläche hin strahlenartig verliefen; eine eigenthümliche Kernsubstanz konnte nicht wahrgenommen werden. Bei längerem Liegen an der Luft verlor die Bruchfläche einen Theil ihres Glanzes und ihre durchscheinende Beschaffenheit; zugleich wurde die Masse sehr bröcklich und zerreiblich.

Bei der Prüfung vor dem Löthrohr bräunte sie sich stark unter Entwicklung des Geruchs nach verbranntem Horn und liefs sich ziemlich schwer weifsbrennen, wobei sie eine *Schmelzung* und sehr bedeutende Volumsverminderung erlitt. In Salzsäure löste sie sich nach vollständiger Entfernung der oben bezeichneten Rindensubstanz ohne jede Spur von Gasentwicklung, aber mit Hinterlassung gallertig aufgequollener Flocken, deren Menge nach gutem Auswaschen und Trocknen bei 120° 0,79 pC. betrug. Diese Flocken wurden durch das Millon'sche Reagens röthlich, durch Zucker und Schwefelsäure roth gefärbt, und bestanden ohne Zweifel aus einer eiweifsartigen Materie.

Die filtrirte salzsaure Lösung entwickelte mit kaustischem Kali kein Ammoniak; auf Zusatz von Alkali entstand ein voluminöser weifser Niederschlag, welcher in Essigsäure löslich war. Wurde seine essigsaure Lösung mit oxalsaurem Kali versetzt, und der entstandene Niederschlag abfiltrirt, so liefs sich in dem Filtrat keine Bittererde entdecken. Eine kleine Menge der krystallinischen Materie wurde in Salpetersäure gelöst und dann auf Porcellan abgedampft; der Rückstand gab bei Annäherung von Ammoniak keine Spur der bekannten rothen (Murexid-)Färbung, also war keine Harnsäure zugegen. In der salzsauren Lösung konnte nach Ausfällung des Kalkphosphats mit Ammoniak kein fixes Alkali nachgewiesen werden.

Wurde die lufttrockene Materie im gepulverten Zustande längere Zeit bis 300° erwärmt (wobei eine leichte Bräunung des Pulvers bemerklich war), so verlor sie 45,95 pC. Wasser. Beim darauf folgenden Glühen nahm sie nur noch um 0,60 pC. an Gewicht ab, welche Menge nahezu mit der direct gefundenen organischen Materie übereinstimmt.

Behufs der weiteren quantitativen Analyse wurde die krystallinische Substanz in Salzsäure gelöst, und ihr Filtrat mit Spiritus und darauf mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, der

gefällte Gyps abfiltrirt und geglüht, und aus demselben der Kalk gefunden; die Phosphorsäure ergab sich aus dem Verlust.

Die Ergebnisse der quantitativen Analyse der krystallinischen Materie waren :

Wasser	45,95	
organische Materie (durch Glühen bestimmt)	0,60	(direct gefunden 0,79)
Kalk	23,12	
	69,67.	
Phosphorsäure und Verlust	30,33	
	100,00.	

Ueber die näheren Verhältnisse, unter welchen dieses Concrement sich gebildet hatte, konnte nichts ermittelt werden. Sein einziges Analogon sind, soweit mir bekannt, die von Wöhler analysirten Belugensteine (s. diese Annalen 1844, Bd. LI, S. 437—439), welche in dem physikalischen Verhalten die gröfste Aehnlichkeit mit unserem Urethrasteine darbieten, und namentlich auch ein *schmelzbares*, *magnesiafreies* und *krystallinisches Concrement aus Kalksphosphat* darstellen. Dagegen fand Wöhler in jenen Fischconcrementen, die übrigens ohne Zweifel auch in den Harnorganen sich erzeugen, nur 26 pC. Wasser. Die Proportion zwischen Säure und Kalk auf der anderen Seite steht im vorliegenden Falle mit dem von Wöhler beobachteten Verhältnisse in naher Uebereinstimmung, und deutet auch in unserem Falle auf ein *zweibasisches* (sog. neutrales) phosphorsaures Kalksalz, aber mit höherem Krystallwassergehalt, hin.

Untersuchung des Inhaltes zweier Balgkröpfe;
von *Demselben*.

In beiden Fällen erhielt ich das Material von Herrn Prof. Bruns kurze Zeit nach der von demselben vorgenommenen Operation, also in möglichst frischem Zustande.

I. Fall: Die Menge der übergebenen Flüssigkeit betrug fünf und eine halbe Unze. Dieselbe war in hohem Grade dickflüssig, wie schleimig, etwas fadenziehend, braunröthlich, fast ohne Geruch, von schwach alkalischer Reaction. Schon das unbewaffnete Auge liefs darin eine Unzahl von krystallinischen Flitterchen erkennen, welche goldfarben glänzten und unter dem Mikroscop die schönsten rhombischen Cholesterintafeln darstellten. Daneben fanden sich viele unveränderte und veränderte (zackige) farbige Blutkörperchen und gröfsere Kugeln von dem Aussehen der sogenannten Gluge'schen Entzündungskugeln; überdiefs eine Menge von Moleculen von unbestimmter Natur und einzelne Fetttropfen vor. Die Dickflüssigkeit und Zähigkeit der Masse war so bedeutend, dafs auch nach starker Verdünnung mit Wasser an eine vollständige Abscheidung der gelösten und blofs suspendirten Bestandtheile durch Filtration nicht zu denken war.

Der gröfsere (abgewogene) Theil des syrupdicken Fluidums wurde daher auf dem Wasserbade eingedampft und bei 120° getrocknet, wobei sich 12,5 pC. festen Rückstandes, also 87,5 pC. Wasser ergaben. Die getrocknete Masse wurde mit Aether erschöpfend extrahirt, nach dessen Verdunstung ein undeutlich krystallinischer Rückstand blieb, dessen Menge 1,63 pC. betrug. Er bestand aus *Cholesterin*, *schmierigem Fett* und einem *schönen röthlichgelben Pigmente*; die Menge des letzteren war zu gering, um eine genauere Untersuchung zuzulassen, doch konnte festgestellt werden, dafs es in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich, in Alkali löslich war, und bei der Einäscherung eine Spur einer eisenhaltigen Asche hinterliefs. Höchst wahrscheinlich ist es als eine Modification von (umgewandeltem) Blutrothe anzusehen.

Die bei weitem gröfsere Menge des in Aether unlöslichen Rückstandes bestand aus *eiweifsartigen* Materien, welche durch das Abdampfen und die Behandlung mit Aether gewonnen worden

waren. Heifser Alkohol zog daraus noch eine kleine Menge eines Proteïnkörpers (vielleicht Caseïn) aus, welcher sich mit dem Millon'schen Reagens röthlich, mit Zucker und Schwefelsäure roth, mit starker Salzsäure bei längerem Stehen violett färbte. Wurde zuletzt noch mit Wasser extrahirt und der wässerige Auszug eingedampft, so blieben die sog. *Extractivstoffe* nebst Salzen zurück, bei 120° getrocknet 0,85 pC. Auf Kreatin und Harnstoff wurde darin vergeblich gesucht. Die Asche des mit Aether, Alkohol und Wasser erschöpften Residuums betrug 0,92 pC. Sie hatte sich nur unter Zusatz von rauchender Salpetersäure kohlenfrei gewinnen lassen, und stellte dann eine halbgeflossene Masse dar, in welcher sich phosphorsaures Alkali, Erdphosphate, eine Spur schwefelsaures Salz und Eisenoxyd nachweisen liefsen. Das phosphorsaure Alkali war also bei der Behandlung mit Wasser wenigstens nicht vollständig ausgezogen worden.

Die quantitative Analyse ergab hiernach in 1000 Theilen :

Wasser . . .	875,0
festen Rückstand	125,0
	1000,0.

Der feste Rückstand bestand aus :

direct bestimmt	16,3	Cholesterin, Fett und in Aether löslichem Farbstoff.
	8,5	in Wasser löslichen Extractivstoffen und Salzen.
	9,2	feuerbeständigen Salzen (in der mit Alkohol und Wasser ausgezogenen Masse).
	91,0	eiweifsartigen Materien (durch Abzug gefunden).
	125,0.	

Eine gewisse Menge der ursprünglichen Flüssigkeit wurde mit salpetriger Salpetersäure auf Gallenfarbstoff untersucht, und in der That damit das charakteristische Farbenspiel (von blau, violett und grün), übrigens in schwachem Grade, wahrgenommen. Jedenfalls war das oben angeführte, das Cholesterin begleitende gelbe Pigment kein Gallenfarbstoff, indem es diese Reaction nicht zeigte.

II. Fall: Die Flüssigkeit war braunröthlich, doch weit weniger dickflüssig und nach einiger Verdünnung mit Wasser filtrirbar. Auch in dieser Kropfflüssigkeit waren zahlreiche, starkglänzende Krystallflitterchen neben Blutkörperchen aufgeschwemmt; bei längerem Stehen schied sich ein dünner Bodensatz farbiger Blutkörperchen ab, während die Cholesterintäfelchen gröfstentheils suspendirt blieben. Nach dem Verdünnen und Filtriren war die Flüssigkeit braungelb, alkalisch, von 1,025 spec. Gewicht. Das Filter sah nach der Operation wie mit Oel getränkt, durchscheinend aus, und behielt dieses Aussehen auch nach dem Trocknen.

Die quantitative Analyse, welche von meinem Assistenten, Herrn med. cand. Springer vorgenommen wurde, lieferte aus dem Filterrückstande von 11 Unzen Kropfflüssigkeit (nach Behandeln des Rückstandes mit Aether und Abdunsten des letzteren) 1,233 Gramm einer fast farblosen krystallinischen Materie, welche alle chemischen und physikalischen Eigenschaften des *Cholesterins* besafs.

Das *Filtrat* enthielt in 1000 Theilen:

Wasser . .	937,61	52,83	Eiweifs und Extractivstoffe.
feste Stoffe .	62,39	4,37	öliges Fett.
	1000,00	3,84	Salze.
		1,35	Verlust.
		62,39.	

Analyse der Asche von deutschem Tabak;

von *Carl Theodor Merz.*

Zur Analyse diente jene Sorte von deutschem Tabak, welche in der Gegend zwischen Nürnberg und Erlangen gebaut wird.

Sorgfältig gereinigt, von den Rippen befreit und auf einem Ofen scharf getrocknet, wurden die Blätter in einer Muffel bei schwacher Rothglühhitze verbrannt. Die so erhaltene Asche war weifs, und nicht zusammenbackend.

Die quantitative Analyse geschah nach der von Will und Fresenius angegebene Methode, die Alkalien wurden nach Will's jüngster Angabe (Supplement zum Handwörterbuch der Chemie von Liebig, Poggendorff und Wöhler 3. Lieferung, 1851, Seite 402) bestimmt.

Es wurden folgende Zahlen erhalten :

	gefunden	berechnet auf 100 Thle. nach Abzug von Kohlensäure, Kohle und Sand	Sauerstoff-gehalt der Basen
Kali	18,05	26,96	4,58
Natron	1,85	2,76	0,71
Chlornatrium	6,46	9,65	—
Kalk	26,46	39,53	11,29
Magnesia	6,43	9,61	3,73
Phosphorsaures Eisenoxyd	2,81	4,20	—
Schwefelsäure	1,86	2,78	—
Kohlensäure	17,52	—	—
Kieselerde	3,02	4,51	—
Kohle und Sand . . .	14,36	—	—
	99,64	100,00	20,31.

Aschenprocente 23,33.

Die Untersuchung wurde im Laboratorium des Prof. Dr. Gorup-Besanez ausgeführt.

Ueber die Einwirkung des Chlorcyans auf Holzgeist; von *Echevarria* *).

Bei dem Einleiten eines Stroms von Chlorcyan in Holzgeist, welchem man etwas Wasser zugesetzt hat, zeigt sich keine Einwirkung, bis die Flüssigkeit gesättigt ist. Aber sobald dieser Punkt erreicht ist, tritt plötzlich eine sehr heftige Einwirkung ein; die Flüssigkeit geräth in Sieden, trübt sich, und Chlorammonium scheidet sich ab.

Nach der Trennung dieses Salzes durch Filtriren destillirte ich das Filtrat, um die gröfsere Menge des Holzgeistes und anderer flüchtiger Substanzen zu trennen. Während dieser Destillation scheidet sich eine neue Menge Chlorammonium ab, welches man durch Filtriren und Auspressen trennt; man vollendet alsdann die Destillation des Filtrats, dessen Siedepunkt fort und fort steigt. Wenn der Siedepunkt auf 140° gestiegen ist, wechselt man die Vorlage und fährt dann fort mit der Destillation, bis die Temperatur der schwarzen und dicken Flüssigkeit in der Retorte auf 180 bis 190° gestiegen ist. Ueber dieser Temperatur ist die übergehende Flüssigkeit stark gefärbt.

Bis zu dem folgenden Tage scheidet sich aus dem Destillat eine beträchtliche Menge vollkommen durchsichtiger Krystalle ab, welche man nur zwischen Filtrirpapier zu pressen braucht, um sie vollkommen rein zu erhalten.

Diese Krystalle sind Urethylan; bekanntlich wurde dieser Körper zuerst von Dumas erhalten, durch Einwirkung von Ammoniak auf den Chlorkohlensäure-Methyläther **).

Die Krystalle des Urethylans sind verlängerte Tafeln, welche sich von einem schiefen rhombischen Prisma mit sehr verlän-

*) Journal de pharmacie et de chimie [3] XIX, 322.

**) Diese Annalen XV, 47. D. R.

gerten Endflächen ableiten. Sie sind nicht zerfließlich. Sie schmelzen bei 52 bis 55° und erstarren, wenn sie vollkommen trocken sind, bei 52°. Die geringste Spur von Feuchtigkeit reicht hin, den Erstarrungspunkt auf 50° zu erniedrigen. Die geschmolzene Substanz kommt bei 177° ins Sieden und verflüchtigt sich unzersetzt. Die Dampfdichte des Urethylans ist 2,62, vier Volumen Dampf entsprechend.

Die von mir erhaltenen Krystalle gaben bei der Analyse folgende Resultate :

I. 0,534 Substanz gaben 0,629 Kohlensäure u. 0,3345 Wasser.
II. 0,3185 „ „ 0,3735 „ „ 0,2045 „

Auf 100 berechnet :

	gefunden			berechnet	
	I.	II.			
Kohlenstoff	32,12	31,98	C_4	24	32,00
Wasserstoff	6,95	7,00	H_5	5	6,66
Stickstoff	—	—	N	14	18,66
Sauerstoff	—	—	O_4	32	52,68
				75	100,00.

Das Urethylan ist sehr löslich in Wasser, weniger in Alkohol und noch weniger in Aether. 100 Theile Wasser lösen bei 11° 217 Theile Urethylan, während 100 Theile Alkohol bei 15° nur 73 Theile lösen.

Die mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnte Schwefelsäure zersetzt das Urethylan bei dem Erhitzen zu Kohlensäure, Holzgeist und schwefelsaurem Ammoniak, wie folgende Formel zeigt :

$$\underbrace{C_4H_5NO_4}_{\text{Urethylan}} + SHO_4 + H_2O_2 = \underbrace{NH_3, SHO_4}_{\text{schwefelsaures Ammoniak}} + \underbrace{C_2H_4O_2}_{\text{Holzgeist.}} + C_2O_4$$

Wenn die Schwefelsäure concentrirter ist, wirkt sie auf den gebildeten Holzgeist ein; die Flüssigkeit schwärzt sich, und es entwickeln sich schweflige Säure und brennbare Gase.

Das Kali spaltet das Urethylan in Holzgeist, Ammoniak und Kohlensäure, die mit dem Kali verbunden bleibt.

Es ist leicht, über die Bildung des Urethylans bei der Einwirkung des Chlorcyans auf Holzgeist Rechenschaft zu geben. Die folgende Gleichung erklärt diese Bildung in genügender Weise:

$$\underbrace{C_2 N Cl}_{\text{Chlorcyan}} + \underbrace{C_2 H_4 O_2}_{\text{Holzgeist}} + H_2 O_2 = \underbrace{C_4 H_5 NO_4}_{\text{Urethylan.}} + H Cl$$

Was das zugleich gebildete Ammoniak betrifft, so rührt es offenbar von einer vollständigen Zersetzung des Chlorcyans durch das im Holzgeist $C_2 H_3 O, HO$ enthaltene Wasser, oder durch das zur Erleichterung der Einwirkung zugesetzte Wasser her. Ich mufs hinzufügen, dafs es mir unmöglich war, die Entwicklung von Chlormethyl nachzuweisen. Es schien mir wahrscheinlich, dafs unter den Nebenproducten dieser Einwirkung sich auch eine kleine Menge Methylkohlensäureäther finden könne, aber dieser Aether, falls er gebildet wird, findet sich zusammen mit einer solchen Menge flüchtiger Flüssigkeit, die zwischen 40 und 200° übergeht, dafs es mir bis jetzt unmöglich war, ihn zu isoliren.

Ueber die Form, in welcher der absorbirte Sauerstoff in dem Blute enthalten ist;

von *J. Liebig* *).

Ueber die Form, in welcher der absorbirte Sauerstoff in dem Blute enthalten ist, stehen sich zwei Ansichten entgegen; die eine Ansicht betrachtet die Abscheidbarkeit des Sauerstoff-

*) Aus der dritten Auflage der chemischen Briefe, S. 419.

gases, durch überschüssiges kohlensaures Gas, als einen schlagenden Beweis, dafs dieser Sauerstoff nicht chemisch mit dem Blute verbunden, sondern nur absorbirt in ihm enthalten sey, aber dieser Ausdruck für diese Erscheinung ist entschieden unrichtig. Während nämlich 1000 Volum Wasser mit Luft geschüttelt und vollständig damit gesättigt nur 9¼ Volum Sauerstoff und 18¼ Volum Stickgas (Gay-Lussac) absorbiren, nehmen 1000 Volum Blut nach den vortrefflichen Versuchen von Magnus 100 bis 130 Volum Sauerstoff und 17 bis 33 Volum Stickgas auf. Es ist hiernach einleuchtend, dafs das von dem Blute absorbirte Sauerstoffgas nur zu einem Theile in der Flüssigkeit absorbirt enthalten seyn kann, denn die Flüssigkeit im Blute ist Wasser, von dem wir wissen, dafs es in gleichen Verhältnissen 11 bis 14mal weniger Sauerstoffgas absorbirt; wir müssen im Gegentheil annehmen, dafs die gröfsere Absorptionsfähigkeit des Blutes bedingt ist durch gewisse Bestandtheile desselben, welche zu dem Sauerstoff mehr Verwandtschaft wie das Wasser besitzen. Der Grad der Anziehung, mit welcher der Sauerstoff in der Verbindung, die es im Blute eingeht, zurückgehalten wird, ist sehr gering, aber diefs ist kein Grund zu glauben, derselbe sey nicht chemisch damit verbunden. Wir können die Absorptionsfähigkeit des Wassers für viele Gase erhöhen, wenn wir demselben Materien zusetzen, welche zu dem Gas eine, wenn auch noch so schwache chemische Verwandtschaft besitzen; wenn wir dem Wasser z. B. phosphorsaures Natron zusetzen, so nimmt dessen Absorptionsvermögen für kohlensaures Gas zu; bei einem Gehalte von 1 Procent von diesem Salze nimmt diese Flüssigkeit jetzt doppelt soviel kohlensaures Gas auf, als das reine Wasser für sich unter gewöhnlichem Luftdruck aufgenommen haben würde. Eine Lösung von Eisenvitriol im Wasser nimmt bis vierzigmal mehr Stickoxydgas auf als reines Wasser. Aus beiden Flüssigkeiten entweichen die aufgenommenen Gase im luftleeren Raum, ja sie lassen sich daraus wieder austreiben,

aus der erstern durch blofses Schütteln mit Luft, aus der andern beim Schütteln mit kohlensaurem Gas. Niemand denkt daran, dieses Verhalten, welches dem des Blutes so ähnlich ist, als einen Beweis anzusehen, dafs die Kohlensäure in der Lösung des phosphorsauren Natrons, oder das Stickoxydgas in der Lösung des Eisenvitriols nur absorbirt und nicht in einer chemischen Verbindung enthalten sey, weil man weifs, dafs das Auflösungsvermögen des Wassers in diesen Fällen abhängig ist von der Menge der aufgelösten Salze. Wenn aber die Menge des absorbirten Gases in einem bestimmten Verhältnisse zunimmt mit dem Salzgehalt der Lösung, so ist es vollkommen gewifs, dafs dessen Absorption abhängig ist von dem Salz und nicht von dem Wasser.

Es giebt zwei Ursachen, von welchen die Absorption eines Gases oder das Absorptionsvermögen einer Flüssigkeit abhängig ist; die eine derselben ist ein Druck auf das Gas, welches sich in Berührung mit einer Flüssigkeit befindet, diefs ist eine äufsere Ursache; die andere ist eine chemische Anziehung, welche von den Theilen oder Bestandtheilen einer Flüssigkeit aus wirkt.

In allen den Fällen, in welchen ein Gas in einer Flüssigkeit nicht in einer chemischen Verbindung, sondern nur absorbirt enthalten ist, ist die Menge des absorbirten Gases lediglich abhängig von dem äufseren Druck, sie nimmt ab und zu, wie dieser Druck steigt oder abnimmt. Wenn in den erwähnten Fällen die Lösung des phosphorsauren Natrons bei gewöhnlichem Luftdruck durch Schütteln mit Kohlensäure mit diesem Gas gesättigt worden ist (und doppelt soviel Kohlensäure aufgenommen hat, wie Wasser bei gewöhnlichem Luftdruck aufnimmt), so nimmt, wenn der Druck verdoppelt wird, das Absorptionsvermögen der Lösung nicht in gleichem Verhältnifs, sondern in einem weit kleineren Verhältnifs zu; die gesättigte Lösung des phosphorsauren Natrons verhält sich jetzt gegen kohlensaures Gas unter doppeltem Druck wie Wasser, welches bei einfachem

mit Kohlensäure gesättigt worden ist, die Zunahme der Kohlensäureabsorption ist für sie nicht stärker wie für reines Wasser, weil die chemische Anziehung, welche im Anfang das Absorptionsvermögen des Wassers erhöhte, nicht fortwirkt, sondern mit ihrer Wirkung (der Hervorbringung einer chemischen Verbindung) aufhört eine zweite Wirkung hervorzubringen. In gleicher Weise verhält sich die mit Stickoxydgas gesättigte Auflösung des Eisenvitriols gegen dieses Gas bei höherem Druck. Wenn 100 Volum einer solchen Auflösung bei einfachem Druck mit 100 Volum Stickoxydgas gesättigt sind, so absorbirt dieselbe Flüssigkeit bei zweifachem Druck nicht 100 Volum mehr von diesem Gas, sondern nur 10 Volum, nicht mehr wie reines Wasser unter denselben Umständen aufnimmt.

Mit diesen Flüssigkeiten in vollkommenster Uebereinstimmung verhält sich das Blut. Wäre der Sauerstoff im Blute nur absorbirt zugegen, so müfste das Blut, wenn es aus Luft, welche nur ⅕ Sauerstoff enthält, 12 pC. Sauerstoff aufnimmt, unter doppeltem Druck die doppelte, unter dreifachem Druck die dreifache Menge und mit reinem Sauerstoffgas geschüttelt nahe die fünffache aufnehmen.

So lange der Beweis nicht geführt ist, dafs das Auflösungsvermögen des Blutes für den Sauerstoff in dieser Weise mit dem Drucke wechselt, mufs angenommen werden, dafs die Ursache der Absorption desselben vom Blute bedingt ist durch eine chemische Anziehung, durch deren Wirkung eine chemische Verbindung im Blut gebildet wird. Die Versuche von Regnault und Reiset, in welchen Thiere in weit sauerstoffreicherer Luft athmeten, so wie der Umstand, dafs in grofsen Höhen, welche, wie die Hochebenen Centralamerika's, bewohnt sind, der Athmungsprocefs in derselben Weise vor sich geht wie am Ufer des Meeres, beweisen, dafs die von dem Blute aufnehmbare Sauerstoffmenge eine constante Gröfse und bis zu einer gewissen Grenze unabhängig von dem äufsern Drucke ist. In der Um-

gebung des Piticaco-Sees wohnen in der Stadt Puno in einer Höhe von 12000 Fuſs über dem Meere 15000 Menschen. Die Stadt Potosi in Bolivia in einer Höhe von 12600 Fuſs hat 30000 Bewohner; in diesen Gegenden athmen die Menschen kaum mehr als $\frac{2}{3}$ der absoluten Menge Sauerstoff ein, welche mit jedem Athemzuge an dem Ufer des Meeres in die Lunge treten, und es ist von selbst klar, daſs, wäre die Menge des *absorbirten* Sauerstoffgases in gleichem Verhältniſs verschieden, so würde eine solche Aenderung einen wesentlichen Einfluſs auf die Lebensfunctionen äuſsern, welcher nicht unbemerkt hätte bleiben können.

Ueber den Einfluſs der Chemie auf die Landwirthschaft;
von *J. Liebig* *).

In dem Journal of the Royal Agricultural Society of England T. XI, Part II ist im vorigen Jahr ein Aufsatz von Herrn Ph. Pusey über die Fortschritte der landwirthschaftlichen Kenntnisse während der letzten 8 Jahren erschienen, in welchem er in seiner Betrachtung des Einflusses der Chemie auf die Landwirthschaft folgendermaſsen schlieſst: „Die von Liebig übereilt angenommene Mineraltheorie, daſs die Ernten steigen und fallen in gradem Verhältniſs mit dem Gehalt des Feldes oder der Zufuhr oder Abnahme von den Mineralsubstanzen, welche in dem Dünger zugeführt werden, hat den Todesstoſs durch Herrn Lawes Versuche erhalten." „Herr Lawes, unsere beste Autorität", sagt Herr P., „hat *gewiſslich* soviel dargethan,

*) Aus der dritten Auflage der chemischen Briefe, S. 641.

dafs von den zwei wirksamen Bestandtheilen des Düngers das *Ammoniak* besonders geeignet ist für Korn, Phosphorus für Rüben und dafs für Rüben die holzigen Substanzen des Strohs *wahrscheinlich* nutzbringend sind." „Aufser Liebig's Vorschlag, die Knochen in Schwefelsäure aufzulösen und Sir Robert Kane's Vorschlag, das Flachswasser als Dünger zu gebrauchen, giebt es", sagt Herr Ph. Pusey, „keinen landwirthschaftlichen Fortschritt, welcher von chemischen Entdeckungen ausgegangen ist." „Es sey ein grofser Irrthum, zu glauben, dafs man Landwirthe machen könne, wenn man sie zweifelhafte Chemie lehre etc." (S. 392). Wenn man in Deutschland und in andern Ländern glauben wollte, die obigen Bemerkungen des frühern Präsidenten der Royal Agricultural Society of England seyen Ausdrücke der öffentlichen Meinung in England, so würde man sich täuschen, und ich halte es als Mitglied dieser Gesellschaft für eine Ehrensache, Herrn Ph. Pusey geradezu zu widersprechen. Herr Pusey ist nicht practischer Landwirth, und was seine Bekanntschaft mit der Chemie als Wissenschaft betrifft, so beweisen seine Angaben in Beziehung auf die Fettbildung in der Mästung der Thiere, aus Stärkmehl und Zucker, von welcher er in demselben Artikel behauptet, dafs sie von Herrn Boussingault und Dumas geläugnet werde, sowie seine Vorstellung, dafs man Gyps in 500 Theilen Wasser lösen müsse, damit sich derselbe mit kohlensaurem Ammoniak in schwefelsaures Ammoniak und kohlensauren Kalk umsetzen könne, auf welchem Standpunkt er sich befindet; denn gerade Herr Boussingault hat die strengsten experimentellen Beweise für die Meinung geliefert, dafs das Stärkmehl wirklich die Fähigkeit besitze, im Leibe der Thiere in Fett überzugehen und Herr Dumas dafür, dafs der Zucker im Leibe der Bienen in Wachs übergehe, woraus natürlich nicht folgt, wie Herr Pusey meint, dafs man, um Fett zu erzeugen, den Thieren vorzugsweise Stärkmehl geben müsse; es ist ferner jedem Anfänger in der Chemie bekannt, dafs man durch blofses

Zusammenbringen von kohlensaurem Ammoniak mit gepulvertem Gyps Tausende von Centnern schwefelsaures Ammoniak gemacht hat und — wie in der Fabrik in Nufsdorf bei Wien aus dem Destillate von gefaultem Harn — wahrscheinlich heute noch macht.

Die Chemie hat in den letzten 8 Jahren der Landwirthschaft die vollkommensten Aufschlüsse geliefert über die Nahrung der Gewächse und die Quellen, aus welchen sie entspringt; sie hat dargethan, dafs die Pflanzen aus dem Boden sowohl, wie aus der Atmosphäre eine gewisse Anzahl von Elementen empfangen müssen, wenn sie darauf gedeihen und sich entwickeln sollen; sie hat den Grund der Wirkung der mechanischen Bearbeitung des Feldes, des gebrannten Kalks und der Brache und der Nützlichkeit des Fruchtwechsels dargethan; die Chemie hat damit der Landwirthschaft, die sich mit der vortheilhaften Erzeugung von Gewächsen beschäftigt, in den verflossenen Jahren eine wissenschaftliche Grundlage, die sie nicht besafs, und damit die nächste und wichtigste Bedingung zum Fortschritt und zu ihrer Vervollkommnung gegeben. Der Umstand, dafs Herr Pusey in seinem Artikel, den man in Deutschland und Frankreich mit einigem Erstaunen lesen wird, von Phosphorus (sollte heifsen Phosphorsäure) und von Ammoniak spricht, beweist wohl auf das Schlagendste, wie ungerecht die Behauptungen des Herrn Pusey sind; denn vor 8 Jahren wufste man in der Landwirthschaft nichts von Phosphorus oder von phosphorsaurem Kalk, und nichts von Ammoniak; man wufste wohl, dafs Knochen günstig wirken, was aber in den Knochen eigentlich wirkte, diefs wufste man nicht; die Mehrzahl der Landwirthe glaubte damals, dafs der organischen Substanz, dem Leim der Knochen, die nützliche Wirkung zugeschrieben werden müsse, und die Aufklärung dieses Irrthums ist sicherlich ein grofser Gewinn; die Quelle des Stickstoffs der Gewächse suchte man damals nicht im Ammoniak, sondern in den stickstoffhaltigen Bestandtheilen des Düngers, und kein verständiger Mann wird läugnen, dafs die Entdeckung des

eigentlichen Ursprungs des Stickstoffs in dem Ammoniak zu den nützlichsten Anwendungen geführt hat; der Landwirth weifs jetzt, wie er verfahren mufs, um diesen wirksamen Bestandtheil in seinem Dünger zu fixiren und es sind jetzt die Leuchtgaswerke, die ihm gestatten, seine Felder damit zu befruchten. Von allem diesem wufste man vor 8 Jahren nur sehr wenig und ich glaube mich defshalb berechtigt, die Behauptung des Herrn Pusey „dafs die Chemie in dieser langen Zeit der Landwirthschaft nur ein Recept für Rübendünger und in dem Flachswasser ein neues Düngmittel geliefert habe“ geradezu eine Unwahrheit zu nennen. Der Vorschlag, die Knochen in Schwefelsäure aufzulösen oder Flachswasser als Dünger zu benutzen, hat wissenschaftlich nicht mehr Bedeutung, als ein brauchbares Recept zu einer guten Stiefelwichse.

Was die Versuche des Herrn Lawes (die beste Autorität nach Herrn Pusey) betrifft, so sind sie als Grundlagen zu allgemeinen Schlüssen ohne allen Werth; im Angesichte unserer Erfahrungen über die Brache und die Culturen im Grofsen läfst sich vernünftiger Weise nicht behaupten, dafs *gewifslich* das Ammoniak besonders geeignet für *Korn*, und Phosphorus für *Rüben* sey und dafs die Düngung mit Stroh den Rüben wahrscheinlich nütze, denn von den besonderen Fällen abgesehen, in denen diese Stoffe sich für die Erzielung eines höheren Ertrages günstig zeigten — wird man für hunderttausend andere Felder ganz auf die nämliche Weise, wie es Herr Lawes gethan hat, darthun können, dafs diese Materien den Ertrag derselben nicht erhöhten oder gar keinen Einflufs auf den Ertrag hatten. Ganz ähnliche Schlüsse hat man zu einer gewissen Zeit aus der Wirkung des Gypses und des salpetersauren Natrons gezogen, und es sind eigentlich diese Schlüsse nichts anders als Merkzeichen, wie unbekannt die, welche sie machen, mit den wahren Grundsätzen des Feldbaues sind. Die Felder für Halmgewächse mittelst Ammoniak zu befruchten, ist gerade so, wie wenn man

einen Ochsen aufziehen wollte mit einer Nahrung, von welcher die Bestandtheile seiner Knochen und seines Blutes ausgeschlossen sind.

Die Meinung, daſs Kali, in manchen Fällen Natron, Kalk, Bittererde, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Eisen und (für Halmfrüchte) kieselsaure Alkalien, Bestandtheile des fruchtbaren Bodens, daſs sie im Verein mit gewissen Bestandtheilen der Atmosphäre Nahrungsmittel für die Gewächse, und eben so nothwendig und unentbehrlich für dieselben seyen, wie Brod und Fleisch für Menschen, oder Heu und Hafer für Pferde, diese Meinung ist nicht der Ausdruck einer Theorie, sondern eines Naturgesetzes. Für diejenigen Personen, welche die Tragweite eines solchen Gesetzes verstehen, folgt daraus von selbst das unwiderlegliche Axiom, von dem Herr Pusey glaubt, daſs es durch die Versuche von Herrn Lawes zu Grabe getragen sey, denn es ist gleichwerthig mit der trivialen Wahrheit, daſs ein Beutel mit Geld leer wird, wenn man das Geld herausnimmt, ohne wieder hinein zu thun, oder daſs man arm wird, wenn man sein Kapital anstatt der Zinsen verzehrt.

Die Aufgabe für die Landwirthschaft ist heutzutage nicht mehr, Beweise für die Wahrheit zu suchen, welche keines ferneren Beweises bedarf, und die kein Naturforscher bezweifelt, sondern es handelt sich darum : den Stallmist, dieses Universalnahrungsmittel, durch seine Bestandtheile mit seiner ganzen Wirksamkeit zu ersetzen, und dieſs kann erst geschehen, wenn wir gelernt haben werden, was wir nur unvollkommen wissen, den einzelnen Bestandtheilen vereinigt, die zur Aufnahme und Ernährung erforderliche mechanische und chemische Beschaffenheit zu geben, denn dieſs ist die nothwendige Vorbedingung ihrer Wirksamkeit; ohne die geeignete Form werden sie den Stallmist nicht vollständig ersetzen. Alle Arbeiten müssen diesem wichtigen Ziele zugewendet werden.

Die negativen Resultate von Versuchen, welche ohne Leitung von richtigen Principien angestellt werden, nehmen an Werth durch ihre Anzahl nicht zu, und Millionen derselben wiegen einen einzelnen gelungenen Versuch nicht auf, wenn die Ursache von dessen Gelingen erkannt und ermittelt ist; es ist vollkommen klar, dafs die *unerklärt gelassenen* negativen Resultate, wenn sie zur Begründung einer Meinung dienen sollen, um so glänzendere und schlagendere Beweise abgeben, je thörichter und gedankenloser die Versuche angestellt sind; denn in diesem Fall ist ihr Widerspruch gegen die Meinung, welche damit widerlegt werden soll, um so gröfser. Es ist gewifs, die genaueste Bekanntschaft mit der Mathematik, mit den Gesetzen der Physik und Mechanik reichen nicht hin, um einen Mann zum Ingenieur, zu einem Maschinenbauer oder Astronom zu machen, aber hieraus schliefsen zu wollen, dafs die Bekanntschaft mit der Mathematik, mit den Kräften, welche mechanische Bewegungen erzeugen und mit den Gesetzen der Statik und Dynamik unnütz für den Ingenieur, den Maschinenbauer oder Astronom sey, diefs ist ebenso ungereimt, als wenn Jemand behaupten wollte, die Chemie sey für den Landwirth nicht nützlich oder nothwendig. Wahr ist, dafs die Chemie nur dann nützt, wenn man sich gründliche Kenntnisse in dieser Wissenschaft angeeignet hat und dafs sie denen vollkommen unnütz ist, die sie nicht verstehen.

Eine jede Entdeckung, eine jede Vervollkommnung, eine jede neue Wahrheit in der Wissenschaft wie im Leben hat zwei Proben nach einander zu bestehen. In der ersten Periode ihres Daseyns wird bewiesen, dafs sie nicht wahr oder nichts werth ist (man erinnere sich an die Blutcirculation, das Gaslicht, die Kuhpocken, die Dampfmaschinen etc.); wenn sie diese Probe glücklich bestanden hat, so wird bewiesen, dafs sie längst dagewesen ist, dafs vor hundert und soviel Jahren es Leute genug gab, die sie genau kannten; erst in der dritten bringt sie ihre Früchte. Die Wahrheit, welche Herr Lawes todtgeschlagen

hat, ist in ihrem ersten Stadium, und ich hege gläubig die Hoffnung, daſs es mir vergönnt seyn wird, ihr zweites und drittes Stadium zu erleben *). Es ist die Vorsehung, und Sir Robert Peel nur das Werkzeug derselben gewesen, welche die Noth, die Mutter der Erfindungen und des Fortschrittes, den englischen Landwirthen in der Aufhebung der Kornzölle gesendet hat, um sie zu zwingen, den Widerwillen und die Scheu zu überwinden, die sie gegen das Lernen haben; möchten sie sich ferner nicht täuschen, daſs es ihnen jemals gelingen könne, ohne den Er-

*) Ich verhehle mir nicht, daſs der Miſskredit, in welchen die Lehre von der Anwendung der Aschenbestandtheile der Gewächse als Dungmittel verfallen seyn mag, in England zum Theil von dem Nichterfolg des sog. Patent-Mineraldüngers herrührt. Zur Zusammensetzung desselben führte damals eine neu entdeckte merkwürdige Verbindung von kohlensaurem Kali mit kohlensaurem Kalk, und dieser Verbindung wegen, da sie zu andern Zwecken dienlich schien, wurde dem Gebrauche in diesem Lande gemäſs, nach dem Rathe einsichtsvoller Männer dieser Dünger patentirt. Die Zusammensetzung des Düngers an sich konnte für Niemand ein Geheimniſs seyn, da jede Pflanze in ihrer Asche die richtigen Verhältnisse der ihr nothwendigen Bodenbestandtheile angab. Es war ein beklagenswerthes Ereigniſs, daſs die Idee, zu deren Verwirklichung dieser Dünger dienen sollte, die Form einer kaufmännischen Speculation annahm, welche die wackern Männer, die den Dünger fabricirten, wie ich gewiſs weiſs, nicht beabsichtigten; denn in Beziehung auf die kaufmännische Ausbeutung derselben thaten sie das grade Gegentheil von dem, was hätte geschehen müssen, um Geld damit zu gewinnen. Es war eine zu frühzeitige und darum unglückliche Geburt, die deſswegen schnell zu Grunde ging. Ich habe in der Nähe von Gieſsen auf etwa 12 Acres (engl.) des unfruchtbarsten Feldes, mit dem nach gleichen Grundsätzen zusammengesetzten Mineraldünger, während dreier Jahre für alle Culturgewächse, die in dieser Gegend gebaut werden, mit Hülfe sehr einfacher Verbesserungen Erfolge erzielt, welche alle Landwirthe, welche das Stück kannten, vorher für unmöglich erklärten; es kommt für die sog. Mineraldüngung vielleicht noch die Zeit, wo die englischen Landwirthe Schiffe nach Island oder Sicilien schicken, um von dort für ihre Getreidefelder Palagonit (ein Mineral, welches mit Essigsäure schon gelatinirt) zu holen.

werb gründlicher Kenntnisse zu wirklichen Verbesserungen, zu Fortschritten und zur Vervollkommnung in der Landwirthschaft zu gelangen; ohne mit dem Kapitale der Wissenschaft ausgerüstet zu seyn, werden sie ihre Kräfte nur vergeuden; früher oder später müssen sie einsehen, dafs in dieser sog. Mineraltheorie, in ihrer Entwicklung und Vervollkommnung die ganze Zukunft der Agricultur liegt.

Ich kenne den in seiner Art mit keinem andern vergleichbaren, energischen und kraftreichen Menschenschlag der englischen Farmer, so wie die Wunder, welche er durch Fleifs, Anstrengung und Beharrlichkeit zu Wege gebracht hat; wenn er zur Einsicht gekommen ist, so wird sein eiserner Wille alle Hindernisse besiegen, die sich zwischen ihm und dem Lichte der Wissenschaft befinden, und wenn diese Zeit da seyn wird, so wird Grofsbritannien, anstatt vom Auslande zu kaufen, Getreide ausführen. An Feld und Kapital fehlt es nicht. Der Landwirth darf auf Schutz nicht ferner rechnen, die Zeit ist um, wo ihn der Staat begünstigen durfte und konnte. Wenn der Staat durch innere oder äufsere Ereignisse in seinen Grundvesten erschüttert ist, wenn der Handel, die Industrie und alle Gewerbe stocken und am Rande des Untergangs sich befinden, wenn der Besitz und das Vermögen aller schwankt und wechselt, und der Stadtbewohner mit Furcht und Bangigkeit der Zukunft entgegen sieht, da behält der Landwirth in seiner Hand den Schlüssel zum Geldkasten des Reichen und zur Sparbüchse des Armen, denn auf das Naturgesetz, welches den Menschen zwingt, jeden Tag eine Anzahl Unzen Kohlenstoff und Stickstoff in seinen Leib aufzunehmen, haben politische Ereignisse nicht den mindesten Einflufs. Diefs ist Schutz genug. Was ihm sonst Noth thut, diefs mufs er aus sich selbst schöpfen.

Ueber die Oxydationsproducte des Theobromins, und über die Zusammensetzung der Rubiaceen;

von Prof. *Rochleder* *).

Ich bin seit längerer Zeit in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Hlasiwetz mit der Untersuchung der Oxydationsproducte des Theobromins beschäftigt. Durch Oxydation vermittelst einer Grove'schen Säule aus 9 Elementen haben wir einen Körper von der Formel $C_{12}\ H_8\ N_2\ O_{16}$ erhalten. Durch Behandlung mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure aber einen amorphen Körper von der Formel $C_{12}\ H_{13}\ N_3\ O_{12}$. Mit Platinchlorid versetzt, entsteht sogleich ein starker Niederschlag von Platinsalmiak in seiner Lösung. Zieht man ein Aequivalent von NH_3, HO ab, so bleibt $C_{12}\ H_9\ N_2\ O_{11} = C_4\ H_4,\ C_8\ N_2\ H_5\ O_{11}$. Die Formel $C_8\ N_2\ H_5\ O_{11}$ ist aber $= \underbrace{C_8\ H_4\ N_2\ O_{10}}_{\text{Alloxan.}} + HO$. Die Substanz, welche in der vom Platinsalmiak abfiltrirten Flüssigkeit enthalten ist, hat die Fähigkeit zu krystallisiren, wir haben sie aber noch nicht in hinreichender Menge zur Analyse dargestellt. Man könnte die Formel $C_{12}\ H_{13}\ N_3\ O_{12}$ zerlegen in $C_{12}\ H_8\ N_2\ O_{10} + NH_4O + HO$. Es wäre (die Substanz ist im Vacuo getrocknet) eine Verbindung von Ammoniumoxyd (mit 1 Aeq. Wassergehalt) mit einer Säure $C_{12}\ H_8\ N_2\ O_{10}$, d. i. mit Inosinsäure, die Sie entdeckt haben, $+ C_2\ H_2$ **). Welcher Ausdruck der, der Wahrheit nahe kommende sey, wird die Untersuchung zeigen, die wir fortsetzen.

---

*) Briefliche Mittheilung.

**) $C_8\ N_2\ H_4\ O_{10}$ = Alloxan.
$C_{10}\ N_2\ H_6\ O_{10}$ = Inosinsäure.
$C_{12}\ N_2\ H_8\ O_{10}$ = die Säure des Ammoniaksalzes aus Theobromin durch SO_3 und PbO_2 dargestellt.
Es wäre diefs eine Reihe von Alloxan + n $(C_2\ H_2)$, wie das Alloxantin und die Amalinsäure eine Reihe von Alloxantin + n $(C_2\ H_2)$.

Die Untersuchung über verschiedene Pflanzen der Familie der Rubiaceen, die folgende Pflanzen: Cephaëlis Ipecacuanha, Coffea arabica, Chiococca racemosa, Cosmibuena (China nova), China regia, Asperula odorata, Rubia tinctorum, Galium verum und aparine, Richardsonia scabra, umfafst, hat zur Erkenntnifs einer, wie mir scheint, nicht uninteressanten Gesetzmäfsigkeit in der Zusammensetzung dieser Glieder einer natürlichen Familie geführt.

Alle diese Pflanzen enthalten eine Säure, die mit der Gerbsäure gewisse Aehnlichkeiten zeigt und auf 14 Aeq. Kohlenstoff 8 Aeq. Wasserstoff enthält, bei wechselnder Menge von Sauerstoff, so dafs ihre Formel $C_{14}\ H_8\ O_n$ ist. Eine zweite Reihe von Säuren, deren allgemeine Formel ebenfalls $C_{14}\ H_8\ O_n$ ist, schliefst sich der ersten Reihe an; die dahin gehörigen Substanzen haben in ihren Eigenschaften mit der Reihe der Gerbsäuren nichts gemein. Beide Reihen aber zeigen eine Uebereinstimmung darin an; dafs unter Umständen 2 Aeq. Kohlenstoff in Form irgend einer Verbindung austreten, so dafs die Formel $C_{14}\ H_8\ O_n$ geschrieben werden mufs $C_{12+2}\ H_8\ O_n$. Von den 8 Aeq. Wasserstoff treten meist ebenfalls 2 Aeq. mit den 2 Aeq. Kohle aus, so dafs die Formel $C_{14}\ H_8\ O_n = \left.\begin{matrix} C_{12}\ H_6 \\ C_2\ H_2 \end{matrix}\right\}\ O_n$ wäre. Eine dritte Reihe umfafst die Stoffe, welche 12 Aeq. Kohlenstoff enthalten, z. B. Citronsäure, Chinovasäure, der rothe Farbstoff der China nova u. s. w. Diese Stoffe zeigen das merkwürdige Verhältnifs, dafs die Summe der Aequivalente von Sauerstoff und Wasserstoff in diesem Körper (die Säuren als Hydrate betrachtet) gleich ist entweder der Zahl 11, oder wie bei der Citronsäure 2×11 oder 22. In wenigen Fällen $= 12$. Eine vierte Reihe, die nicht in allen Pflanzen der Familie repräsentirt ist, ist die Reihe von Stoffen mit C_{20}, wohin das Chinin, Cinchonin, Alizarin etc. gehören. Obwohl bei der Aehnlichkeit der Form eine Aehnlichkeit der Zusammensetzung höchst warscheinlich war, so halte

ich es doch für nicht überflüssig, einen Beweis geliefert zu haben durch die Analyse.

So wie im Mineralreich die Granate, die Feldspathe, Alaune, natürliche Familien bilden, indem ein Bestandtheil durch einen sehr ähnlichen in äquivalenter Menge ersetzt wird, z. B. Kali durch Natron, Eisenoxyd durch Thonerde oder Chromoxyd, so scheint in den Familien des Pflanzenreichs ein Ersetzen einer Säure durch eine andere, in Eigenschaften und Zusammensetzung höchst ähnliche Säure statt zu finden.

Krystallisirtes Kupfer durch Phosphor.

Durch die Beobachtungen von Böck und von Vogel d. ä. ist es bekannt, dafs aus einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd in verschlossenen Gefäfsen durch Phosphor das Kupfer vollständig reducirt wird, indem es, je nach der Dauer, mehr oder weniger dicke, sehr krystallinische Rinden von der Form des Phosphorstücks und von schöner, heller Kupferfarbe bildet. Setzt man hierbei die Phosphorstücke mit blanken Kupferdrähten in Berührung, so findet auch auf diesen die Reduction von Kupfer statt, und zwar in isolirten, meist wohl ausgebildeten octaëdrischen Krystallen, die, wenn man den Procefs Wochen und Monate lang dauern und dabei in der Lösung noch einen Vorrath von ungelösten Vitriolkrystallen liegen läfst, mit blofsen Augen ihrer Form nach unterscheidbar werden, wie denn auch alsdann aller Phosphor verschwindet und man die durch ihn reducirten Kupfermassen im Innern mit schwarzem, pulverförmigem Phosphorkupfer angefüllt findet. *W.*

Ueber die Einwirkung der schwefligen Säure auf Kupferoxydsalze.

Wenn man eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit schwefliger Säure sättigt, oder wenn man die heifse Auflösung des Kupfersalzes mit saurem schwefligsaurem Alkali vermischt, oder schweflige Säure auf Kupferoxydhydrat oder kohlensaures Kupferoxyd wirken läfst, oder endlich, wenn man in eine mit schwefliger Säure gesättigte Lösung von Kupfervitriol ein blankes Kupferblech stellt, so bildet sich, wie jeder Chemiker weifs und wie man man in jedem Hand- und Lehrbuch der Chemie angegeben finden kann, ein Kupferoxydulsalz in kleinen, glänzenden, braunrothen, unter dem Mikroscop dunkel hyacinthroth durchscheinenden Krystallen, mit dessen Untersuchung sich schon vor langer Zeit Chevreul, Berthier, Bourson, in neuerer Zeit Muspratt und Rammelsberg beschäftigt haben, welcher letztere bereits vor 5 Jahren gezeigt hat, dafs es nicht einfach schwefligsaures Kupferoxydul, sondern dafs es ein Doppelsalz von schwefligsaurem Kupferoxydul mit schwefligsaurem Kupferoxyd ist, zusammengesetzt nach der Formel $\dot{\overline{Cu}}\ddot{S} + \dot{Cu}\ddot{S} + 2\dot{H}$.

Dieses Salz ist jetzt von Herrn Döpping von Neuem entdeckt, beschrieben, analysirt und nach der Formel $3\dot{\overline{Cu}} + 4\ddot{S} + 4\dot{H}$ zusammengesetzt gefunden worden *).

Herr Döpping sagt, dafs ich, bei Gelegenheit der Untersuchung des Aventurins, jenes schwefligsaure Kupferoxydulsalz für krystallisirtes metallisches Kupfer gehalten habe. Man mufs in der That selbst noch sehr wenig gesehen oder sehr schwache Augen haben, um bei einem Anderen einen so groben Irrthum

*) Bullet. de l'Academ. de St. Pétersbourg. Daraus in Erdmann's Journal Bd. LIII, S. 99.

nur für möglich zu halten. Wenn ich angegeben habe, dafs die Krystalle von metallischem Kupfer im Aventurin genau so aussehen, wie das aus einem Kupfersalz durch phosphorige oder schweflige Säure reducirte metallische Kupfer, und Hr. Döpping dann findet, dafs die von *ihm* durch letztere Säure erhaltene Substanz etwas ganz Anderes ist, als metallisches Kupfer, so hätte er doch vermuthen können, dafs unter gewissen Umständen auch durch schweflige Säure wirklich metallisches Kupfer erhalten werden müsse. Diese Umstände bestehen, wie ich nur für Hrn. Döpping anführen will, ganz einfach darin, dafs man eine nicht zu concentrirte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit schwefliger Säure sättigt und so lange zum Sieden erhitzt, bis die anfänglich grün gewordene Lösung wieder blau geworden und alle schweflige Säure ausgetrieben ist. Dabei scheidet sich, allerdings nur in kleiner Menge, metallisches Kupfer als ein schön blafsrothes, krystallinisch schimmerndes Pulver aus. Unter dem Mikroscop betrachtet, sieht man, dafs es aus den schärfsten, glänzendsten octaëdrischen Krystallen, meist sechsseitigen Tafeln, besteht. *W.*

Ausgegeben den 31. Juli 1851.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXIX. Bandes zweites Heft.

Ueber die Rinde der China nova;

von *H. Hlasiwetz.*

(Mitgetheilt vom Verf. aus den Sitzungsberichten der kaiserl. Academie der Wissenschaften zu Wien.)

Die Untersuchung dieser, auch China surinamensis *) genannten Rinde wurde unternommen, um die durch Prof. Rochleder angeregte Reihe chemischer Untersuchungen ganzer Pflanzenfamilien, zunächst jener der Rubiaceen, zu vervollständigen.

Als Hauptbestandtheile enthält diese Rinde eine Gerbsäure, sogenanntes Chinaroth, die von Pelletier und Caventou entdeckte Chinovasäure, Chinasäure, und nach Gruner ein besonderes Alkaloïd.

Aufser der Gerbsäure, die ich als eine eigenthümliche bezeichnen zu müssen glaube, sind alle die anderen Stoffe schon theilweise Gegenstand von Untersuchungen gewesen; es blieb

*) Soll nach Einigen von Exostemma angustifolium, nach Anderen von Couturea speciosa oder auch von Buena, Pohl (syn. Cosmibuena Ruiz P.) abstammen; jedenfalls gehört sie einem baumartigen Gewächs aus der Familie der Rubiaceen (gen. Cinchonacea) an.

aber noch übrig, einen möglichen Zusammenhang derselben nachzuweisen, so wie einige andere Lücken in der Kenntnifs einiger auszufüllen.

Die von mir gefundenen Resultate vermögen vielleicht in etwas diese Aufgabe zu lösen, und ich will daher im Folgenden auf jeden dieser Stoffe ausführlicher eingehen.

Chinovagerbsäure.

Ein wässeriges Decoct der Chinovarinde ist dunkel rothbraun, etwas trübe, und enthält in Lösung: die Gerbsäure, ihrer gröfsten Menge nach; theils gelöst, theils mechanisch suspendirt viel Chinaroth, etwas Chinasäure, Chinovasäure, Gummi und Mineralsalze.

Versetzt man diese Flüssigkeit mit Bleizuckerlösung, so entsteht ein chocoladebrauner Niederschlag, durch den alle Schwefel- und Phosphorsäure der in der Rinde befindlichen schwefel- und phosphorsauren Salze, fast das ganze Chinaroth und ein kleiner Theil Gerbsäure ausgefällt wird. Dieser Niederschlag ist voluminös, dabei schleimig, und schwer filtrirbar.

Für die Darstellung der Gerbsäure kann er nicht weiter benutzt werden. Die nach seiner Entfernung hinterbleibende Flüssigkeit ist noch ziemlich dunkel gefärbt, und wird am besten in drei gleiche Theile getheilt; davon wird das eine Drittel mit basisch-essigsaurem Bleioxyd vollständig ausgefällt, und dann mit den zwei anderen ungefällten Theilen der Flüssigkeit vermischt.

Dadurch wird ein lichtbrauner Niederschlag erhalten, der den, schon durch Wasser allein, aus der Rinde ausziehbaren Theil der Chinovasäure, die letzten Spuren Chinaroth, und etwas Gerbsäure enthält.

Diesen Theil Gerbsäure aus ihm zu gewinnen lohnt aber nicht, und er wird daher gleichfalls bei Seite gethan. Nunmehr ist die davon abfiltrirte Flüssigkeit schon bedeutend lichter, und

bei neuem Zusatz von Bleiessig entsteht ein isabellfarbiger Niederschlag von *chinovagerbsaurem Bleioxyd.*

Dieses Bleisalz wurde gut ausgewaschen, und unter Wasser mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt.

Um die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit vom überschüssigen Schwefelwasserstoffgas zu befreien, wurde sie gelinde erwärmt, und der Rest durch Bleizuckerlösung entfernt.

Das neutrale essigsaure Bleioxyd fällt die Säure nur in ganz geringer Menge, und defshalb besteht der braune Niederschlag zumeist aus Schwefelblei.

Nachdem dieses wieder entfernt war, wurde zu der, einen Ueberschufs von essigsaurem Bleioxyd enthaltenden klaren Flüssigkeit eine grofse Menge starken Alkohols gesetzt, wodurch sie sich trübte, und bei mäfsigem Erwärmen einen flockigen lichten Niederschlag zu Boden fallen liefs, der die reine Bleiverbindung der Chinovagerbsäure war.

Nach neuem Zersetzen dieses Bleisalzes unter Wasser, Entfernen des Schwefelbleis und des überschüssigen Schwefelwasserstoffs, hinterblieb nun eine Lösung reiner Gerbsäure, die von dunkelgelber Farbe und einem adstringirenden, etwas bittern Geschmack war. Sie wurde dadurch zur Trockne gebracht, dafs sie aus einer Retorte, in die ein continuirlicher Kohlensäurestrom ging, im Wasserbade abdestillirt wurde. Nachdem sie bis zur Extractdicke eingedampft war, wurde der Boden der Retorte abgesprengt und der Rest in einem Dampfapparate völlig eingetrocknet. Nach dieser Darstellung erscheint sie dann als durchsichtige, bernsteingelbe, spröde, leicht zu einem lichten Pulver zerreibliche Masse, die sich in Wasser und Alkohol wieder vollkommen klar auflöst, von Aether aber nicht aufgenommen wird. — Ihre wässerige Lösung wird selbst bei sehr grofser Verdünnung durch Eisenchlorid schön dunkelgrün gefärbt; Ammoniakzusatz erzeugt eine braune, mit der Zeit immer dunkler werdende Färbung. Mit verdünnten Mineralsäuren kann

sie ohne sichtbare Veränderung gekocht werden; auf eine Leimlösung reagirt sie gar nicht; Silber- und Goldsalze werden reducirt, Brechweinsteinlösung bleibt ungefällt. Mit den Lösungen der Alkalien und alkalischen Erden zusammengebracht, wird sie durch den Sauerstoff der Luft leicht oxydirt; die durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen nicht fällbaren Metalloxyde geben keine für die Analyse brauchbaren Salze. Das Bleioxyd ist fast die einzige Base, die mit dieser, wie mit den meisten der unkrystallisirbaren Gerbsäuren, feste Verbindungen eingeht, wenn auch in sehr veränderlichen Verhältnissen.

Ich war daher genöthigt, eine Formel für diese Säure nur den Analysen mehrerer Bleisalze, so wie denen der getrockneten Säure zu entnehmen, und mich im Uebrigen von der Art ihrer Zersetzung und ihrem Zusammenhang mit dem Chinaroth leiten zu lassen.

Die Analysen der bei 100° C. getrockneten Säure und ihrer Bleiverbindungen führen zu der Formel:

$$C_{14}\ H_{8}\ O_{7},\ HO.$$

Die nämliche Zusammensetzung besitzt die Kaffeegerbsäure, beide Säuren unterscheiden sich aber im Wesentlichen durch die Reaction mit Ammoniak, die hier braun, dort grün ist, und durch die Art, wie wohl die Formeln beider zu betrachten seyn werden, worauf ich weiter unten zurückkomme.

Die procentische Zusammensetzung der Chinovagerbsäure ist folgende:

I. 0,364 Grm. Substanz gaben 0,689 Grm. Kohlensäure und 0,193 Grm. Wasser.

II. 0,389 Grm. Substanz gaben 0,742 Grm. Kohlensäure und 0,204 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	berechnet		gefunden I.	II.
C_{28}	168	52,01	51,62	52,02
H_{19}	19	5,88	5,89	5,82
O_{17}	136	42,11	42,49	42,16
	323	100,00	100,00	100,00.

$$= 2\ (C_{14}\ H_8\ O_7\ .\ HO) + aq.$$

Ein Bleisalz, dargestellt durch Füllung einer Lösung dieser reinen Säure mit basisch-essigsaurem Bleioxyd, sorgfältig ausgewaschen und bei 100° getrocknet, gab bei der Analyse folgende Zahlen :

I. 0,4755 Grm. Substanz gaben 0,523 Grm. Kohlensäure und 0,132 Grm. Wasser.

II. 0,3965 Grm. Substanz gaben 0,1755 Grm. Bleioxyd.

III. 0,3025 „ „ „ 0,1340 „ „

In 100 Theilen :

	berechnet		gefunden	
C_{140}	840	30,12	29,99	—
H_{89}	89	3,18	3,08	—
O_{79}	632	22,69	22,67	—
PbO_{11}	1227,1	44,01	44,26	44,29
	2788,1	100,00	100,00.	

Nach Abzug des Bleioxyds berechnet sich die Zusammensetzung der Säure auf :

	berechnet	gefunden
C_{14}	53,50	53,80
H_8	5,67	5,52
O_8	40,83	40,64
	100,00	100,00

$$= C_{14}\ H_8\ O_7\ ,\ HO$$

und das Salz selbst ist $= 10\ (C_{14}\ H_8\ O_7) + 11\ PbO + 9\ HO$.

Eine zweite Bleiverbindung war bei anderer Bereitung so erhalten worden, dafs nach der fractionirten Fällung, die das

Abscheiden der Chinovasäure zum Zwecke hat, der durch weiteres Ausfällen mit basisch-essigsaurem Bleioxyd erhaltene lichte Niederschlag unter starkem Alkohol zersetzt und die dadurch erhaltene Säurelösung mit alkoholischer Bleizuckerlösung gefällt worden war.

Die Verbindung war von sehr lichter Farbe, wurde mit Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet.

I. 0,529 Grm. Substanz gaben 0,5102 Grm. Kohlensäure und 0,126 Grm. Wasser.

II. 0,4675 Grm. Substanz gaben 0,4545 Grm. Kohlensäure und 0,114 Wasser.

III. 0,4216 Grm. Substanz gaben 0,2195 Grm. Bleioxyd.

IV. 0,3979 „ „ „ 0,2065 „ „

In 100 Theilen :

	berechnet		gefunden I.	gefunden II.
C_{28}	168	26,26	26,30	26,51
H_{17}	17	2,65	2,64	2,70
O_{15}	120	18,87	19,00	18,90
PbO_3	334,68	52,31	52,06	51,89
	639,68	100,00	100,00	100,00,

entsprechend der Formel = $2 (C_{14} H_8 O_7, PbO) + PbO, HO$.

Die reine Säure, nach Abzug des Bleioxyds, ist :

	berechnet	gefunden
C_{28}	55,08	54,86
H_{17}	5,57	5,50
O_{15}	39,35	39,64
	100,00	100,00.

Ein drittes, hier zu erwähnendes Bleisalz war auf eine von den früheren ganz verschiedene Art dargestellt worden.

Ein alkoholischer Auszug der Rinde wurde mit Bleizuckerlösung ausgefällt. Die vom rothbraunen Niederschlage ablaufende gelbe Flüssigkeit wurde durch Schwefelwasserstoff von überschüssigem Bleizucker befreit, und, als das Schwefelblei

abfiltrirt war, aus einer Glasretorte die gröfste Menge Alkohol wieder abdestillirt.

Der nur mehr schwach alkoholische Rückstand wurde nun in eine grofse Menge Wasser gegossen und hierdurch die Chinovasäure, zwar noch ziemlich unrein, ausgefällt.

Die von derselben abfiltrirte Flüssigkeit mufste noch die Gerbsäure und das Alkaloïd, falls ein solches zugegen war, enthalten.

Mit Bleiessig und einigen Tropfen Ammoniak erzeugte sich in ihr ein schön gelber Niederschlag, der unter Wasser, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, wieder eine rothgelbe Flüssigkeit lieferte, in der übrigens noch Spuren von Chinovasäure enthalten waren.

Es wurde daher durch partielle Fällung mit Bleiessig diese wieder wie früher entfernt, und nur der zweite, so entstehende Niederschlag gesammelt. Eine Zersetzung dieser Verbindung mit Schwefelwasserstoff unter starkem Alkohol gab nun eine dunkelgelbe Säurelösung, die nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs alle früher angeführten Reactionen zeigte, und von neutralem essigsaurem Bleioxyd nicht gefällt wurde. Basischessigsaures Bleioxyd lieferte ein gelbes Bleisalz von folgender Zusammensetzung :

I. 0,678 Grm. Substanz gaben 0,726 Grm. Kohlensäure und 0,177 Grm. Wasser.

II. 0,4295 Grm. Substanz gaben 0,208 Grm. Bleioxyd.

III. 0,428 „ „ „ 0,208 „ „

In 100 Theilen :

	berechnet		gefunden	
C_{56}	336	29,22	29,20	—
H_{32}	32	2,78	2,89	—
O_{28}	224	19,58	19,49	—
PbO_{6}	557,8	48,42	48,42	48,59
	1149,8	100,00	100,00.	

Wenn man von der Formel dieses Salzes = 4 $(C_{14}H_8O_7)$ + 5 PbO das Bleioxyd abzieht, so bleibt für die damit verbundene Säure :

	berechnet	gefunden
C_{14}	56,8	56,7
H_8	5,6	5,6
O_7	37,6	37,7
	100,0	100,0.

An Kupferoxyd kann die Chinovagerbsäure ohne Zersetzung nicht gebunden werden. Beim Hinzubringen von essigsaurem Kupferoxyd oder Kupferoxydhydrat zu einer Lösung derselben wird diese sogleich dunkel grünbraun gefärbt.

Ein Zusatz von starkem Alkohol fällt wohl eine schmutziggrüne Verbindung in Flocken, aber die Säure ist in derselben oxydirt, das Kupferoxyd zu Oxydul reducirt enthalten.

Dadurch ist der Ausdruck der mit dem Kupferoxydul verbundenen Säure = C_{14} H_7 O_8 geworden.

Die Gegenwart des Kupferoxyduls ist leicht nachzuweisen: ein solches Salz, in Wasser aufgelöst, was beim Kochen möglich wird, giebt nach dem Erkalten mit Aetzkali den gelbrothen Niederschlag des Kupferoxydulhydrats.

Zwei Kupfersalze, wovon das erste mit der Lösung der reinen Säure, das zweite mit der Flüssigkeit, die das zweite Bleisalz geliefert hatte, bereitet war, geben analytische Belege für diese Ansicht.

Beide Salze wurden nach dem Trocknen bei 100° zur Analyse verwendet.

Erstes Kupfersalz

I. 0,249 Grm. Substanz gaben 0,4085 Grm. Kohlensäure und 0,107 Grm. Wasser.

II. 0,128 Grm. Substanz gaben 0,0155 Grm. Kupferoxyd.

	berechnet		gefunden
C_{56}	336	45,07	44,73
H_{34}	34	4,56	4,77
O_{39}	312	41,86	41,83
Cu_2	63,44	8,51	8,67
	745,44	100,00	100,00

$= 4\ (C_{14}\ H_7\ O_8\ .\ HO) + (Cu_2\ O\ .\ HO) + aq.$

Nach Abzug des Kupferoxyduls verbleiben:

In 100 Theilen:

	berechnet	gefunden
C_{42}	49,41	49,56
H_{26}	5,09	5,28
O_{29}	45,50	45,16
	100,00	100,00

$= 3\ (C_{14}\ H_7\ O_8),\ 5\ HO.$

Zweites Kupfersalz.

I. 0,420 Grm. Substanz gaben 0,5815 Grm. Kohlensäure und 0,157 Grm. Wasser.

II. 0,302 Grm. Substanz gaben 0,069 Grm. Kupferoxyd.

Hieraus läfst sich für das Salz die den gefundenen Procenten ziemlich nahe kommende Formel

$$= 2\ (C_{14}\ H_7\ O_8\ .\ HO) + Cu_2\ O\ .\ HO$$

berechnen und nach Abzug des Kupferoxyduls verbleibt für die Säure:

In 100 Theilen:

	berechnet	gefunden
C_{42}	47,72	47,52
H_{28}	5,30	5,60
O_{31}	46,98	46,88
	100,00	100,00

$= 3\ (C_{14}\ H_7\ O_8)\ .\ 7\ HO.$

Diese einfache, in den Kupferverbindungen erweisbare Oxydation der Säure $C_{14}\ H_8\ O_7$ zu $C_{14}\ H_7\ O_8$, welches zugleich die Formel der aus der Kaffeegerbsäure entstehenden Viridin-

säure ist, scheint für die Richtigkeit der Formel in etwas zu sprechen, wefshalb ich sie hier ausführlicher beschrieben habe.

Zusammengehalten mit den Resultaten der Analysen der reinen Säure und ihrer Bleiverbindungen, glaube ich demnach ihr die Formel C_{14} H_8 O_7 geben zu dürfen.

Ich habe schon erwähnt, dafs sie dieser zufolge mit der Kaffeegerbsäure isomer ist, und werde nun zu zeigen haben, welche Gründe gegen ihre Identität mit derselben sprechen.

Chinovaroth.

Das Chinovaroth, das ich zum Unterschiede von dem Chinaroth anderer Chinarinden so benennen will, findet sich in der Rinde in grofser Menge fertig gebildet vor.

Die ersten Bleiniederschläge, die sowohl in einem wässerigen, als auch in einem alkoholischen Auszuge der Rinde mit neutralem essigsaurem Bleioxyd entstehen, enthalten es fast ausschliefslich.

Zersetzt man einen solchen Niederschlag mit Schwefelwasserstoff unter Wasser, so geht in die Flüssigkeit der demselben noch beigemengte Gerbsäuregehalt etc. über, und bei dem Schwefelblei bleibt das Chinovaroth, das durch Auskochen desselben mit Alkohol und Vermischen dieser concentrirten Lösung mit viel Wasser in braunrothen, sich leicht absetzenden Flocken gewonnen werden kann. Vermöge seiner Löslichkeit in Alkalien und Aetzammoniak kann man es auch durch Digestion der Rinde mit verdünntem Ammoniak und Fällen mit Chlorwasserstoffsäure darstellen.

Wascht man das auf die eine oder die andere Art erhaltene Product auf einem Filter so lange aus, bis das Waschwasser mit Eisenchlorid keine grüne Färbung mehr zeigt, so ist man sicher, alle ihm anhaftende Chinovagerbsäure entfernt zu haben.

Es ist aber nun noch mit einer gewissen Menge Chinovasäure verunreinigt, die nach diesen Bereitungsmethoden mit demselben vereinigt bleiben mufste.

Hiervon befreit man es durch Kochen mit einer aus reinem Aetzkalk bereiteten Kalkmilch, und zwar wird dieses so lange wiederholt, bis die abfiltrirte Lauge auf Zusatz einer Säure keine Trübung von ausgeschiedener Chinovasäure mehr erleidet, wozu 4 bis 5 Auskochungen gehören.

Die Auflösungen der Hydrate der alkalischen Erden, wie Kalk und Baryt, gehen mit dem Chinovaroth Verbindungen ein, die von Wasser nicht gelöst werden, während die Chinovasäure bekannlich leicht von denselben aufgenommen wird.

Diese Kalkverbindung wird nun durch Salzsäure zersetzt, die Lösung von Chlorcalcium abfiltrirt, und das Chinovaroth bis zum Aufhören der Chlorsilberreaction mit reinem Wasser ausgewaschen. Hierauf löst man es zweckmäfsig neuerdings in verdünntem Ammoniak, fällt wieder mit Salzsäure, sammelt die ausgeschiedenen Flocken auf einem Filter und wascht sie mit heifsem Wasser ganz rein aus.

Nimmt man nun die noch feuchte Masse in reinem Weingeist auf, so löst sie sich meistens bis auf einen unbedeutenden Rückstand, den man abfiltrirt.

Die dunkelrothe Flüssigkeit, in viel Wasser gegossen, erzeugt nach und nach sehr zarte Flocken von ganz reinem Chinovaroth.

Das getrocknete Chinovaroth bildet fast schwarze, glänzende Massen, die das Ansehen eines Harzes haben. Gepulvert ist es dunkelroth, in Wasser beinahe unlöslich, leicht löslich in Alkalien, Weingeist und auch in Aether.

Verdünnte Säuren verändern es nicht, Eisenchlorid giebt mit der weingeistigen Lösung keine erhebliche Farbenreaction.

Von weingeistiger Bleizuckerlösung wird es vollständig gefällt.

Erhitzt verbrennt es unter Entwicklung eines empyreumatischen Geruchs, ohne Asche zu hinterlassen.

Bei 100° C. getrocknet giebt es bei der Verbrennung folgende Zahlen:

I. 0,347 Grm. Substanz gaben 0,7775 Grm. Kohlensäure und 0,158 Grm. Wasser.

II. 0,382 Grm. Substanz gaben 0,8595 Grm. Kohlensäure und 0,181 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	berechnet		gefunden I.	gefunden II.
C_{12}	72	61,01	61,10	61,32
H_6	6	5,08	5,05	5,26
O_5	40	33,91	33,85	33,42
	118	100,00	100,00	100,00.

Die Formel des Chinovaroths steht sonach in einem einfachen Verhältnifs zu jener der Chinovagerbsäure, von der sie sich durch den Mindergehalt von $C_2\ H_2\ O_2$ unterscheidet:

$$\left.\begin{array}{l} C_{14}\ H_8\ O_7 \\ -\ C_{12}\ H_6\ O_5 \end{array}\right\} = C_2\ H_2\ O_2.$$

Dieses $C_2\ H_2\ O_2$ ist höchst wahrscheinlich als ein Kohlehydrat in der Chinovagerbsäure enthalten. Kocht man nämlich eine chinovagerbsäurehaltende Flüssigkeit eine Zeit lang unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure, fällt dann die allenfalls noch unzerlegte Gerbsäure zusammt der überschüssigen Schwefelsäure mit Bleiessig aus, entfernt den Ueberschufs des Bleiessigs wieder durch ein wenig Schwefelsäure und filtrirt, so hinterbleibt eine schwach gefärbte Flüssigkeit, die mit einer Lösung von Kupferoxydhydrat in Kali eine vollkommene Zuckerreaction durch Ausscheidung von rothem Kupferoxydul liefert.

Diese Eigenschaft kommt der reinen Chinovagerbsäure nicht zu; auch habe ich wiederholt beobachtet, dafs concentrirte Lösungen von Chinovagerbsäure bei langem Stehen an der Luft ein rothes

Pulver absetzen, das sich in Ammoniak und Weingeist löste und nicht leicht etwas anderes seyn konnte, als Chinovaroth.

Auch erklärt sich hieraus vielleicht zum Theil die Gährung eines wässerigen Auszugs der Chinovarinde, die sehr leicht eintritt, wenn man einen solchen in einer constanten Temperatur von etwa 15° stehen läfst.

Demnach glaube ich annehmen zu müssen, dafs die Chinovagerbsäure zu betrachten ist als eine gepaarte Verbindung von $C_{12}\ H_6\ O_5 + C_2\ H_2\ O_2$, und dafs der letztere Atomencomplex als ein Kohlehydrat zu betrachten ist, während nach früheren Untersuchungen in der isomeren Kaffeegerbsäure dieselbe Atomengruppe den Aldehyd der Ameisensäure darstellt.

G. Liebich hat in Band LXXI, S. 57 dieser Annalen die Producte der Einwirkung von Kali auf Kaffeegerbsäure beschrieben und gezeigt, dafs auch sie hierbei eine Verbindung $C_{12}\ H_6\ O_5$ liefert, die bei weiter fortschreitender Oxydation in $C_{12}\ H_5\ O_6$ und endlich in $C_{12}\ H_4\ O_7$ übergeht.

Eine analoge Oxydation erfährt auch das Chinovaroth in seinen Bleiverbindungen, die ich zu wiederholten Malen dargestellt und untersucht habe. Ich hebe nur eines als Beispiel hervor. Ein Bleisalz, bereitet aus weingeistigen Lösungen von Bleizucker und Chinovaroth, von rothbrauner Farbe, gut ausgewaschen und bei 100° getrocknet, ergab folgende Zusammensetzung:

I. 0,470 Grm. Substanz gaben 0,562 Grm. Kohlensäure und 0,0985 Grm. Wasser.

II. 0,4455 Grm. Substanz gaben 0,201 Grm. Bleioxyd.

Nach Abzug des Bleioxyds ergiebt sich hieraus für die organische Verbindung:

In 100 Theilen:

	berechnet		gefunden
C_{24}	144	59,75	59,40
H_9	9	3,73	3,84
O_{11}	88	36,52	36,76
	241	100,00	100,00

$$= 2\,(C_{12}\,H_4\,O_5) + HO.$$

Wenn in $C_{12}\,H_6\,O_5$ 1 Aeq. HO aus- und 2 Aeq. Sauerstoff eintreten, so entsteht dadurch $C_{12}\,H_4\,O_6$, oder, was dasselbe ist, $C_{12}\,H_4\,O_5$, HO.

Gummi.

Gummi, oder ein isomeres Kohlehydrat, befindet sich in jener Flüssigkeit, aus der das reine chinovagerbsaure Bleioxyd ausgefällt worden ist.

Leitet man in eine solche Schwefelwasserstoff und fällt damit das überschüssige essigsaure Bleioxyd aus, so hinterbleibt nach dem Abfiltriren des Schwefelbleis eine ungefärbte Lösung, die beim Eindampfen ein bräunliches Extract giebt.

Zucker habe ich in diesem nicht nachweisen können; erst wenn die Flüssigkeit längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure gekocht wurde, erhielt ich eine ganz deutliche, starke Reaction mit in Aetzkali aufgelöstem Kupferoxydhydrat.

Steht ferner eine solche Lösung, die freie Essigsäure enthält, längere Zeit an freier Luft, so geht aus dem Gehalt an Kohlehydrat zuerst Traubenzucker und weiterhin aus diesem Apoglucinsäure hervor; so wenigstens deute ich die Zusammensetzung zweier Bleisalze, die ich aus solchen Flüssigkeiten erhalten habe und deren sonstige Eigenschaften mit jenen übereinkamen, wie sie von den verschiedenen Verbindungen des Bleioxyds mit der Apoglucinsäure angegeben werden. Beide waren fast weifs, wurden bei 100° getrocknet und gaben bei der Analyse :

Erstes Bleisalz.

I. 0,5845 Grm. Substanz gaben 0,390 Grm. Kohlensäure und 0,105 Grm. Wasser.

II. 0,3836 Grm. Substanz gaben 0,256 Grm. Bleioxyd.

In 100 Theilen:

	berechnet		gefunden
C_{36}	216	18,4	18,19
H_{21}	21	1,7	1,99
O_{19}	152	13,2	13,09
PbO_7	780,92	66,7	66,73
	1169,92	100,0	100,00

$= 2\ (C_{18}\ H_9\ O_8),\ 7\ PbO + 3\ aq.$

Nach Abzug des Bleioxyds hinterbleibt die Zusammensetzung der Apoglucinsäure:

	berechnet	gefunden
C_{18}	54,27	54,6
H_{11}	5,53	5,9
O_{10}	40,20	39,5
	100,00	100,0.

$= (C_{18}\ H_9\ O_8\ .\ HO) + aq.$

Zweites Bleisalz.

I. 0,8055 Grm. Substanz gaben 0,453 Grm. Kohlensäure und 0,123 Grm. Wasser.

II. 0,378 Grm. Substanz gaben 0,265 Grm. Bleioxyd.

In 100 Theilen:

	berechnet		gefunden
C_{54}	324	15,55	15,33
H_{37}	37	1,77	1,69
O_{34}	272	13,07	12,88
PbO_{13}	1450,28	69,61	70,10
	2083,28	100,00	100,00

$= 3\ (C_{18}\ H_9\ O_8) + 13\ PbO + 10\ aq.$

Nach Abzug des Bleioxyds :

	berechnet	gefunden
C_{54}	51,18	51,20
H_{37}	5,84	5,65
O_{34}	42,98	43,15
	100,00	100,00

$= 3\ (C_{18}\ H_9\ O_8\ .\ HO) + 7$ aq.

Chinasäure.

Stenhouse hat zuerst die Chinovarinde auf Chinasäure untersucht, ohne sie gefunden zu haben *).

Seine Versuche waren jedoch mit so geringen Mengen derselben (2 Loth) angestellt, dafs er sie defshalb leicht übersehen konnte.

Zu dem Versuche, den ich für ihre Auffindung anstellte, war 1 Pfund zerstofsene Rinde verwendet worden.

Die Abkochung derselben wurde noch heifs mit Kalkmilch behandelt, das Ganze filtrirt und mit Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, wodurch sich die Chinovasäure und etwas Gyps abschied.

Die Flüssigkeit wurde filtrirt und ungefähr bis zur Hälfte eingedampft. Hierauf wurde sie in einen geräumigen Kolben gefüllt, Schwefelsäure und Braunstein zugethan und der Kolben mit einem Kühlapparat verbunden.

Beim Erhitzen schäumte das Gemisch anfangs heftig, und erst nach längerer Zeit begann ein ruhigeres Kochen. Dabei destillirte eine gelbe Flüssigkeit von beifsendem Geruch über, welche die deutlichsten Reactionen des Chinons zeigte.

Die Chinasäure mufs schon als solche in der Rinde vorhanden seyn, denn weder die Chinovagerbsäure, noch das Chinovaroth, noch die Chinovasäure geben bei der Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure eine Spur Chinon.

*) Diese Annalen LIV, 100.

Chinovasäure.

Um diese Säure darzustellen, schlägt man entweder den bei der Beschreibung des dritten chinovagerbsauren Bleioxyds angegebenen Weg ein, oder man verfährt ebenso zweckmäfsig, wie Winckler angegeben hat, so, dafs man die ganze Rinde (besser die einmal mit Wasser ausgelaugte, die dadurch von der Hauptmenge des verunreinigenden Chinaroths befreit ist) mit Kalkmilch auskocht und das Filtrat mit Salzsäure sauer macht.

In beiden Fällen hat man ein unreines, mehr oder weniger gelb gefärbtes Präparat, das man am besten durch neues Auflösen in Kalkmilch, Entfärben des Filtrats durch etwas Thierkohle und Wiederausfällen mit Salzsäure von seinen Nebenbestandtheilen befreit, bis es in schneeweifsen Flocken erscheint.

Die Reinigungsweise mittelst wiederholtem Auflösen in Ammoniak und Fällen mit einer Säure, oder das Auflösen in Weingeist und Fällen mit Wasser führt viel langsamer zum Ziele, weil in beiden Fällen die störendste Verunreinigung, das Chinaroth, wieder mit aufgenommen und niedergeschlagen wird.

Wie ich schon früher erwähnen mufste, löst sich ein geringer Theil Chinovasäure schon in dem Wasser, mit dem man die Rinde auskocht. Versetzt man eine solche siedende Abkochung mit Kalkmilch, filtrirt sie hierauf, und fällt mit Salzsäure, so erhält man eine Parthie unreiner Säure, die lange gereinigt werden mufs, ehe sie völlig weifs erscheint.

Die reine Chinovasäure ist, wenn sie auf ein Filter gebracht wird, eine voluminöse, gallertige Masse, die sich sehr schwer auswaschen läfst.

Erst nach mehrtägigem Waschen kann man von ihrer Reinheit überzeugt seyn, und sie, da sie sich nicht auspressen läfst, vom Filter genommen, in einer Schale bei gelinder Wärme austrocknen. Dabei schrumpft sie sehr zusammen, und stellt endlich eine lichte, gummiähnliche, bröckliche Masse dar, die beim

Zerreiben aufserordentlich electrisch wird und ein blendendweifses Pulver liefert.

Die Chinovasäure macht aber nicht allein einen Hauptbestandtheil dieser sogenannten unächten Chinarinde, der China nova, aus, sondern sie ist auch in beinahe ebenso grofser Menge in der besten China fusca *) enthalten, so dafs sie theilweise in dem wässerigen Decoct nachgewiesen, und ihrer gröfsten Menge nach, wie vorhin angegeben, leicht erhalten werden kann.

Die letzten Untersuchungen dieses interessanten Körpers hat Schnedermann in diesen Annalen XLV, 277 niedergelegt. Er findet nach den Analysen der reinen Säure und einiger Salze derselben die Formel $C_{38}\ H_{29}\ O_9 + HO$.

Die Zahlen, aus denen diese Formel abgeleitet ist, beziehen sich auf eine Säure, die im Wasserbade getrocknet war.

Schnedermann führt an, bei dieser Temperatur alles Wasser der Säure entfernt zu haben; nach ihm enthält sie weiter kein durch Wärme austreibbares Wasser, und er schreibt den Gewichtsverlust, den eine im luftleeren Raume getrocknete Säure bei nachherigem Erhitzen dennoch erlitt, blofs hygroscopischer Feuchtigkeit zu.

Nach meinen Erfahrungen aber wird die Säure nicht eher wasserfrei, als bis man sie entweder Monate lang im luftleeren Raume getrocknet, oder bis man sie längere Zeit einer Temperatur von wenigstens 160° C. ausgesetzt hat. Ja sie erhält sich sogar noch bei 180—190° ziemlich lange unverändert.

Ist aber nach solcher Austrocknung alles Wasser ausgetrieben, so entspricht der Gehalt ihrer Bestandtheile der Formel $C_{12}\ H_9\ O_3$.

Für diese Formel mögen die nachstehenden Analysen der bei verschiedenen Temperaturen getrockneten Substanz sprechen:

*) Nach der im hiesigen Laboratorium von R. Schwarz angestellten Untersuchung.

a. Bei 100° C. getrocknet.

0,3245 Grm. Substanz gaben 0,786 Grm. Kohlensäure und 0,261 Grm. Wasser.

In 100 Theilen :

	berechnet		gefunden
C_{60}	360	66,30	66,05
H_{47}	47	8,65	8,93
O_{17}	136	25,05	25,02
	543	100,00	100,00

$= 5 (C_{12} H_9 O_3) + 2$ aq.

b. Nach dem Trocknen bei 140° C.

0,3265 Grm. Substanz gaben 0,797 Grm. Kohlensäure und 0,261 Grm. Wasser.

In 100 Theilen :

	berechnet		gefunden
C_{120}	720	66,85	66,57
H_{93}	93	8,63	8,88
O_{33}	264	24,52	24,55
	1077	100,00	100,00

$= 10 (C_{12} H_9 O_3) + 3$ aq.

c. Bei 160° getrocknet *).

I. 0,300 Grm. Substanz gaben 0,758 Grm. Kohlensäure und 0,239 Grm. Wasser.

II. 0,3165 Grm. Substanz gaben 0,7985 Grm. Kohlensäure und 0,2535 Grm. Wasser.

In 100 Theilen ;

*) Diese zwei Analysen sind von Hrn. R. Schwarz ausgeführt worden; die dazu verwendete Säure hat derselbe aus China fusca dargestellt.

	berechnet		gefunden I.	gefunden II.
C_{12}	12	68,57	68,90	68,80
H_9	9	8,57	8,85	8,87
O_3	24	22,86	22,25	22,33
	105	100,00	100,00	100,00.

d. Bei 180° getrocknet.

0,3085 Grm. Substanz gaben 0,773 Grm. Kohlensäure und 0,251 Grm. Wasser.

In 100 Theilen :

	berechnet	gefunden
C_{12}	68,57	68,33
H_9	8,57	9,03
O_3	22,86	22,64
	100,00	100,00

c und d = C_{12} H_9 O_3.

Die Zahlen Schnedermann's *) endlich führen zu der Formel 5 (C_{12} H_9 O_3) + aq., die in 100 Theilen verlangt :

C_{60}	360	67,41
H_{46}	46	8,61
O_{16}	128	23,98
	534	100,00.

Hierzu wurde gefunden :

	I.	II.	III.	IV.
C	67,06	67,07	67,04	67,34
H	9,13	8,96	8,95	8,91
O	23,81	23,97	24,01	23,75
	100,00	100,01	100,10	100,00.

Demzufolge enthielt die Säure Schnedermann's auf 5 Aeq. der Säure 1 Aeq. Wasser und kommt der unter a angeführten am nächsten, die auf 5 Aeq. Säure 2 Aeq. Wasser enthielt.

---

*) Nach dem Aeq. des Kohlenstoffs = 6 umgerechnet.

Die Salze dieser Säure sind, wie aus Schnedermann's Untersuchung hervorgeht, keine sehr sicheren Verbindungen; besser als aus ihnen läfst sich vielleicht aus den weiter unten angeführten Zersetzungsproducten auf die Richtigkeit der Formel C_{12} H_9 O_3 schliefsen.

Diese Formel ist dieselbe, die Prof. Rochleder und ich für die aus der Caïncasäure entstehende Chiococcasäure aufgestellt haben, und es ist in der That die Identität beider durch einige Versuche leicht festzustellen.

Schon ihre äufsere Beschaffenheit ist ganz dieselbe. Beide sind im feuchten Zustande gallertige Niederschläge; die Art des Trocknens, ihr Aussehen im trocknen Zustande, ist bei beiden gleich.

Beide haben dieselben Löslichkeitsverhältnisse für Weingeist, Alkalien und alkalische Erden, beiden entspricht ein intensiv bitterer Geschmack, beide werden von concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe aufgelöst. — Erhitzt schmelzen beide, stofsen dabei einen weihrauchartigen Geruch aus, und verbrennen mit Flamme. Welche Uebereinstimmung auch die Analysen der Chiococcasäure zeigen, ist am andern Orte angeführt *).

Besonders bemerkt sey nur noch, dafs sich die dort angeführte, der Formel C_{12} H_9 O_3 entsprechende Analyse auf eine Säure bezieht, die durch ein drei Monate langes Verweilen unter dem Recipienten der Luftpumpe getrocknet worden war.

Beiden kommt schliefslich dieselbe Art des Zerfallens zu.

Unterwirft man die Säure für sich der trocknen Destillation, so erhält man im Anfange bei mäfsiger Hitze ein dünnflüssiges, trübes, sauer reagirendes Destillat von etwas brenzlichem Geruch. Bei verstärktem Feuer erscheint ein schwerflüssiges, klares, bernsteingelbes Liquidum, welches im Retortenhalse erstarrt, sich

---

*) Juniheft 1850 der Sitzungsberichte der kaiserl. Academie der Wissenschaften zu Wien; diese Annalen LXXVI, 341.

von den Wänden leicht ablösen läfst und einem lichten Colophonium ziemlich gleich sieht.

(Das Gelingen dieses Versuchs beeinträchtigt in etwas das starke Schäumen und beinahe unvermeidliche Uebersteigen der geschmolzenen Säure. Dieser Uebelstand wird vollkommen beseitigt, wenn man die Säure vorher mit ungefähr dem gleichen Volumen Kieselsäure mischt).

Die erstere Flüssigkeit ist mit Wasser leicht mischbar, reducirt mit der gröfsten Leichtigkeit salpetersaures Silberoxyd und Quecksilberoxyd, giebt mit Kalilauge ein braunes Harz und den Geruch nach Zimmt, und löst Bleioxydhydrat auf.

Es vereinigt mit einem Worte alle Eigenschaften des Essigsäurealdehyds. Die Formel des Aldehyds (Acetyloxyds; d. R.) dreimal genommen giebt die Formel der Chinovasäure $3 (C_4 H_3 O) = C_{12} H_9 O_3$).

Das aus der Zersetzung bei sehr hoher Temperatur hervorgehende Harz giebt, nachdem es durch Auflösen in Weingeist, Verdunsten dieser Lösung und Schmelzen im Wasserbade gereinigt und getrocknet ist, bei der Analyse folgende Gehalte an Kohlenstoff und Wasserstoff :

0,3425 Grm. Substanz gaben 1,073 Grm. Kohlensäure und 0,337 Grm. Wasser.

In 100 Theilen :

	berechnet		gefunden
C_{24}	144	85,71	85,44
H_{26}	26	10,92	10,93
O	8	3,37	3,63
	178	100,00	100,00.

Es läfst sich annehmen, dafs, um dieses Harz zu bilden, 4 Aeq. der Säure in folgender Art zerlegt wurden :

$4 (C_{12} H_9 O_3) =$

$C_{48} H_{36} O_{12} = C_{24} H_{26} O + 5 (CO_2) + 9 (CH) + HO$, wonach Kohlensäure, Kohlenwasserstoff und Wasser als Nebenproducte gebildet worden wären.

In einer ganz anderen Art zerlegt sich die Säure, wenn man dieselbe mit Kalk trocken destillirt.

Hierbei erhält man anfangs Wasser, dann ein gelbes, ölartiges Liquidum, zuletzt wieder jenes braune Harz, für welches aber die ölige Flüssigkeit einiges Lösungsvermögen besitzt und defshalb das Ganze zähe und schmierig erscheint.

Der Geruch dieser Producte ist metacetonartig, brenzlich.

Um sie zu trennen, wurden sie mit Wasser destillirt, wobei das Harz zurückgehalten wurde und die gelbe Flüssigkeit überging, die nunmehr den reinsten Metacetongeruch und dessen sonstige Eigenschaften zeigte. Sie wurde mit etwas Kalilauge geschüttelt, nochmals abdestillirt, abgezogen und über Chlorcalcium getrocknet.

Durch diese Reinigungsversuche war aber ihre Menge so geschwunden, dafs sie nur für eine Analyse hinreichte.

Das Resultat derselben ist nur insofern brauchbar und die Natur der fraglichen Flüssigkeit erklärend, als sie das Verhältnifs des Kohlenstoffs zum Wasserstoff wie 6 : 5 darthat, so, dafs es keinem Zweifel unterliegt, dafs hier wirklich Metaceton gebildet wurde.

Ein Versuch, trockenes Ammoniakgas auf schmelzende Säure einwirken zu lassen, hatte nicht das gewünschte Resultat, ein Amid oder dergleichen daraus hervorgehen zu sehen.

Die Säure befand sich in einem Kugelrohr, dessen verlängertes Ende mit einer Biegung in Wasser tauchte.

Es entstanden bei gelindem Erhitzen bis zum Schmelzpunkt dicke Nebel, die sich als kleine, milchige Tropfen an der Röhre spärlich ansetzten, und zuletzt, wie es schien, krystallinisch erstarrten; ihre Menge war aber so gering, dafs es ganz unmöglich war, sie nur zu sammeln.

Bei andauernder Erhitzung bildete sich gleich wieder jenes harzige Product, wie wenn die Säure für sich erhitzt worden wäre.

Oxydirende Substanzen greifen bei gewöhnlicher Temperatur die Säure fast gar nicht an; erst beim Erwärmen beginnt eine ziemlich heftige Einwirkung.

Ich habe die Oxydationsproducte derselben mit kochender Salpetersäure näher untersucht.

Bei solcher Behandlung wird die Säure theils mit gelber Farbe gelöst, theils bleibt der Rest als ein weifses, körniges Pulver zurück. — Läfst man die Salpetersäure bis zum Aufhören der Untersalpetersäureentwicklung einwirken und verdünnt dann mit Wasser, so wird eine schön weifse, flockige Substanz ausgeschieden. Wenn man nun das Ganze auf einem Filter durch Auswaschen von der überschüssigen Salpetersäure befreit, dann zwischen Papier abprefst und mit heifsem Alkohol so lange behandelt, als dieser noch etwas aufnimmt, so erhält man eine gelbe, weingeistige Lösung, die zu einem lichtgelben Harz eintrocknet, und ein schneeweifses, körniges Pulver, das von Wasser und Alkohol nicht weiter gelöst wird. Beide Substanzen enthalten keinen Stickstoff, oder Untersalpetersäure, verbrennen beim Erhitzen mit Flamme, und stofsen dabei jenen, auch der reinen Säure eigenthümlichen Weihrauchgeruch aus.

In der salpetersauren Flüssigkeit ist keine Oxalsäure nachweisbar, auch haben sich weder fette Säuren, noch Essig- oder Ameisensäure gebildet. Für die beiden Producte aber, das Harz und jenen körnigen, weifsen, unkrystallinischen Körper, lassen sich nach den Analysen folgende Formeln ausrechnen:

Harz $= C_{20}\ H_{13}\ O_8$

Weifser Körper $= C_{24}\ H_{15}\ O_{11}$.

Zieht man die Summe aus beiden $= C_{44}H_{28}O_{19}$ von 4 Aeq. Chinovasäure $= C_{48}\ H_{36}\ O_{12}$ ab, so ergiebt sich ein Austritt von $C_4\ H_8$ und eine Zunahme von 7 Aeq. Sauerstoff.

Es ist möglich, dafs $C_4\ H_8$ als Kohlensäure und Wasser aus der Verbindung geschieden sind.

Die gefundenen Procente, die zu diesen Formeln führten, sind :

Harz.

0,388 Grm. Substanz gaben 0,867 Grm. Kohlensäure und 0,233 Grm. Wasser.

In 100 Theilen :

	berechnet		gefunden
C_{20}	120	60,91	60,94
H_{13}	13	6,59	6,67
O_8	64	32,50	32,39
	197	100,00	100,00.

Weifser Körper.

0,429 Grm. Substanz gaben 0,918 Grm. Kohlensäure und 0,241 Grm. Wasser.

In 100 Theilen :

	berechnet		gefunden
C_{24}	144	58,30	58,35
H_{15}	15	6,07	6,10
O_{11}	88	35,63	35,55
	247	100,00	100,00.

Die Chinovasäure ist in der Rinde wahrscheinlich an Kalk gebunden; ob sie, wie die Chiococcasäure aus der Caïncasäure, auch aus einem Chinabestandtheile (vielleicht der Chinasäure?), entsteht, habe ich bisher nicht ermitteln können.

Das *Alkaloïd*, welches die China nova enthalten soll, konnte ich aus meiner ganz gewifs ächten Rinde nicht darstellen. Ich habe 5 Pfund zerstofsene Rinde unter Zusatz einer kleinen Menge Schwefelsäure mit Wasser ausgekocht, die Abkochung mit basisch-essigsaurem Bleioxyd ganz ausgefällt, den Niederschlag gesondert, und die filtrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff von dem überschüssigen Bleiessig befreit. Das vom Schwefelblei getrennte

allgemeiner bekannt, seine Untersuchungen sind indefs bis jetzt ebensowenig, wie die übrigen eben erwähnten, in einer deutschen Zeitschrift ausführlicher mitgetheilt worden *).

Die einzelnen Arbeiten sind: De saliva, scr. Nicolaus Jacubowitsch, Oct. 1848; de adipis concoctione, scr. Ed. Lenz, April 1850; de succo enterico, scr. Rob. Zander, Mai 1850; de bilis functione, scr. Reinhold Schellbach, Juni 1850; de succo gastrico, scr. A. Hübbenet, Nov. 1850.

I. Ueber den Speichel, von Nicolaus Jacubowitsch.

Der aus der Mundhöhle gesammelte Speichel ist eine zusammengesetzte Flüssigkeit; er besteht aus den Secreten der vier Speicheldrüsen und dem Secrete der Mundschleimhaut. Ueber die Menge des in 24 Stunden abgeschiedenen Speichels stimmen die Autoren nicht überein; mehrere zur Bestimmung derselben angestellte Versuche gaben folgende Resultate: Ein Hund, bei dem die Ausführungsgänge der beiden Parotiden (Ohrspeicheldrüsen) und der beiden Submaxillardrüsen (Unterkieferspeicheldrüsen) unterbunden waren, lieferte an Secret der Mundschleimhaut in 52 Minuten 21,530 Grm.; aus dem geöffneten Ductus Stenonianus (Ausführungsgang der Ohrspeicheldrüse) eines andern Hundes wurden erhalten in 15 Min. 6,149 Grm. klare Flüssigkeit und aus dem Ductus Whartonianus (Ausführungsgang der Unterkieferdrüsen) eines dritten Hundes in einer Stunde 19,42 Grm. des Secrets der Drüse. Auf die Stunde berechnet betrüge also das Secret der

---

*) Wir beschränken uns, die Beobachtungen und Experimente der Verfasser mitzutheilen, ohne in Bezug auf die berührten physiologischen Streitfragen mehr als das zum Verständnifs Nothwendige zu wiederholen. Ebenso verweisen wir in Bezug auf das Geschichtliche der Gegenstände der einzelnen Abhandlungen auf die ausgezeichnete Arbeit von Frerichs über Verdauung, wo alles Hierhingehörige vollkommen erschöpft ist.

beiden Parotiden	49,19 Grm.
„ Submaxillardrüsen	38,84 „
Hierzu kommt das Secret der Mundschleimhaut, der Orbitaldrüsen (Augenhöhlenspeicheldrüsen) und der Sublingualdrüsen (Zungenspeicheldrüsen), über die später gehandelt werden wird	24,84 „
	112,87 Grm.

Die auf diesem Wege erhaltene Quantität kann übrigens keineswegs als Norm dienen, da bei dem Experimente zur Anregung der Secretion die Mundhöhle mit Essigsäure befeuchtet war; es versteht sich aufserdem von selbst, dafs die Menge des Secretes je nach der Verschiedenheit der inneren Zustände der Organe und der äufseren Reize wechselt.

Der Verfasser sammelte, ohne die Anwendung eines Reizmittels, innerhalb 30 Minuten etwa 60 Grm. Speichel von sich selbst.

In Bezug auf die Secretion des Speichels lehrten die Beobachtungen, dafs die Speicheldrüsen fortwährend Speichel secerniren, das Thier mag nüchtern seyn oder gefressen haben, Kaubewegungen machen, oder nicht. Man kann leicht an sich selbst die Beobachtung machen, dafs auch während der Zeit, wo man keine Speise zu sich nimmt, fortwährend in kurzen Zwischenräumen Schluckbewegungen gemacht werden, und dieses findet nie Statt, ohne dafs nicht zugleich Speichel verschluckt und in den Magen geführt werde.

Aus der einem Hunde, welcher vorher nichts gefressen hatte, angelegten Magenfistel wurde sogleich bei der Oeffnung eine grofse Menge von Flüssigkeit erhalten, die sich schon dem Ansehen nach dem Speichel ähnlich verhielt. Man überzeugte sich darauf, sowohl mit Hülfe des Mikroscops, aus der Anwesenheit einer grofsen Menge von Epitelialzellen der Mundschleimhaut, als auch aus der Eigenschaft der Flüssigkeit, Stärke in Zucker zu verwandeln, die dem Magensafte nicht zukommt, dafs dieselbe wirklich Speichel war.

Durch psychische und physische Reize wird die Secretion und die Excretion des Speichels befördert. Wenn man einem nüchternen Hunde ein Stück Fleisch vorhält, so fliefst ihm eine grofse Menge Speichel aus dem Munde, auch wenn er keine Kaubewegungen mit dem Unterkiefer macht. Dafs übrigens durch die Bewegungen des Unterkiefers die Excretion des Speichels befördert werde, wurde oft beim Sammeln des Secrets der Speicheldrüsen beobachtet. Wenn man den Ausführungsgang einer Drüse von den umgebenden Theilen trennt und eine feine Röhre hineinschiebt, so fliefst eine klare Flüssigkeit in grofsen Tropfen langsam aus. Reizt man aber die Schleimhaut des Mundes durch Bestreichen mit Essigsäure und veranlafst so Kaubewegungen, so wird der Ausflufs des Secrets für eine Zeit lang beschleunigt, nimmt aber alsbald das frühere Mafs wieder an, die Bewegungen mögen fortdauern oder nicht.

Es wurde zunächst das physikalische und chemische Verhalten des Speichels, sowie dessen Zusammensetzung untersucht. Die näheren Resultate der Analysen finden sich am Ende dieses Abschnitts in einer Tabelle zusammengestellt.

A. *Speichel des Menschen.*

Der frisch gesammelte reine Speichel des Menschen ist entweder farblos oder bläulich, zähe, etwa so, wie das Weifse von Eiern, und hat weder Geruch noch Geschmack. Nach längerem oder kürzerem Stehen unterscheidet man zwei Schichten, von denen die obere durchsichtig, die untere trübe und gelblichweifs ist. In der oberen hellen Schicht entdeckt man mit Hülfe des Mikroscops in der Flüssigkeit schwimmende Zellen von Pflasterepitelium, die 0,045—0,075 Millimeter lang und 0,032—0,044 Millimeter breit sind, und neben diesen sogenannte Schleimkörper, von 0,011—0,015 Millim. Durchmesser, welche nichts anderes als noch unausgebildete Epitelialzellen zu seyn

scheinen. Aus eben diesen Zellen und Schleimkörperchen besteht das undurchsichtige Sediment.

Das specifische Gewicht des frisch gesammelten Speichels war bei 18° C. $= \frac{25,234}{25,168} = 1,0026$. Das spec. Gew. des nach 24stündigem Absitzenlassen erhaltenen durchsichtigen Theiles bei 18° C. $= \frac{25,223}{25,168} = 1,0023$.

In dem Biot'schen Apparat bewirkt der Speichel keine Drehung der Polarisationsebene. Läfst man einen electrischen Strom durch den Speichel gehen, so entsteht an dem negativen Pole ein geringes Coagulum. Mit Lackmuspapier wurde immer eine alkalische Reaction beobachtet; die neutrale oder saure Reaction, welche einige Physiologen erwähnen, scheint von krankhaften Zuständen des Körpers abzuhängen. Der Grad der Stärke der alkalischen Reaction wechselt, je nachdem man nüchtern ist oder gegessen hat. Nach Beobachtungen, die der Verfasser vier Monate hindurch an sich selbst angestellt hat, ist dieselbe Morgens vor dem Frühstück fast verschwindend und wird nach demselben sogleich wieder deutlicher; ebenso nimmt sie vor dem Mittagsmahle wieder ab und wird nach demselben stärker.

Der Temperatur des siedenden Wassers ausgesetzt, wird der Speichel getrübt. Mit Alkohol coagulirt er, indem er weifse Flocken absetzt. Durch Zusatz von Essigsäure, Ferrocyankalium mit Essigsäure, von Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, von kaustischem Kali oder Ammoniak und von Alaun erleidet der Speichel keine Veränderung. Mit Gerbsäure erhält man einen weifsen, flockigen Niederschlag; einen eben solchen erhält man mit neutralem essigsaurem Bleioxyd, der sich aber im Ueberschufs des Fällungsmittels zum Theil wieder löst. Mit basisch-essigsaurem Bleioxyd erhält man dicke weifse Flocken, die sich im Ueberschufs nicht wieder lösen. Mit jodwasserstoffsaurer Jodlösung färbt sich der Speichel roth und

setzt gelbe Flocken ab. Zinnchlorür bringt einen weifsen flockigen Niederschlag hervor, der sich im Ueberschufs dieses Salzes nicht mehr löst. Mit Eisenoxyd nimmt der Speichel eine rothe Farbe an. Mit salpetersaurem Quecksilberoxydul coaguliren dicke weifse Flocken, die bei Zusatz von Salpetersäure theilweise wieder gelöst werden. Mit Quecksilberchlorid werden weifsliche Flocken gefällt, die im Ueberschufs dieses Salzes, oder bei Zusatz von Salpetersäure nicht wieder gelöst werden.

Schwefelcyankalium wurde nachgewiesen, indem eine grofse Menge Speichel mit Alkohol gefällt und das Filtrat mit Phosphorsäure destillirt wurde. Das sehr saure Destillat wurde mit Baryt neutralisirt und Eisenchlorid zugesetzt, worauf eine dunkelrothe Färbung entstand. Die Lösung wurde nun verdampft, der erhaltene trockne Rückstand geglüht und Salzsäure zugesetzt, wobei der gröfste Theil des Barytes als schwefelsaurer Baryt zurückblieb; ein anderer Theil des Rückstandes wurde mit rauchender Salpetersäure behandelt und dann mit Wasser verdünnt, wobei sich eine grofse Menge schwefelsauren Barytes ausschied.

Die Analyse ergab folgende Resultate :

62,400 Grm. Speichel hinterliefsen auf dem Filter einen Rückstand von Epitelialzellen, der bei 128° getrocknet 0,101 Grm. wog. Das Filtrat hinterliefs beim Verdampfen 0,201 Grm. organischer Materie, und beim Glühen derselben wurden 0,117 Grm. Salze erhalten.

750 Grm. eingedampften Speichels wurden mit Alkohol ausgezogen, der Rückstand der alkoholischen Lösung nach dem Verdampfen mit Phosphorsäure destillirt und das Destillat mit einem Ueberschufs von Baryt vermischt und mit salpetersaurem Baryt geglüht. Es wurden auf diesem Wege 0,112 Grm. schwefelsaurer Baryt = 0,0621 Grm. Schwefelcyankalium in 1000 Grm. Speichel erhalten.

B. *Speichel von Hunden.*

(Hund α.) Der Speichel wurde von einem Hunde, dem man in nüchternem Zustande Fleisch vorhielt, gesammelt und es wurden so in einer Stunde etwa 30 Grm. erhalten. Hierbei ging ein grofser Theil des Secretes verloren, indem man den Hund nicht am Schlucken verhindern konnte; ein anderer nicht geringerer Theil wurde durch die Bewegungen des Thiers verschleudert. Der Speichel des Hundes besitzt weder Farbe, Geschmack, noch Geruch; er ist dickflüssiger und zäher, als der Speichel des Menschen, und giebt ein starkes Sediment, welches eine gröfsere Menge Epitelialzellen als beim Menschen zu enthalten scheint. Die Länge der Zellen betrug 0,10—0,08, die Breite 0,04—0,06, der Durchmesser der Schleimkörper 0,02 Millimeter. Das spec. Gew. bei 15° C. $= \frac{13,623}{13,527} = 1,0071$.

Der Speichel reagirt gegen Lackmuspapier alkalisch, die Stärke der Reaction wechselt indessen, je nachdem der Hund nüchtern ist, oder gefressen hat.

Bei der Temperatur des siedenden Wassers wird der Speichel nicht verändert; mit Alkohol wird er getrübt; mit Essigsäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, mit Kali, Ammoniak, Alaun und Ferrocyankalium mit Essigsäure bleibt er unverändert. Mit Gerbsäure erhält man einen weifsen flockigen Niederschlag; ebenso mit neutralem essigsaurem Bleioxyd, wobei sich aber der Niederschlag im Ueberschusse des Salzes zum Theil wieder löst. Mit basisch-essigsaurem Bleioxyd erhält man dicke weifse Flocken; mit jodwasserstoffsaurer Jodlösung giebt der Speichel einen kaum bemerklichen rothgelben Niederschlag. Zinnchlorür giebt eine weifse flockige Fällung, die sich im Ueberschusse des Salzes nicht mehr löst. Mit Eisenchlorid erhält man eine rothe Färbung; mit salpetersaurem Quecksilberoxydul eine weifse flockige Gerinnung, die sich im Ueberschufs des Salzes oder bei Zusatz von Salpeter-

säure theilweise wieder löst. Quecksilberchlorid giebt einen weifsen, flockigen Niederschlag, der sich im Ueberschufs des Salzes oder bei Zusatz von Salpetersäure nicht mehr löst.

Der Speichel des Hundes giebt eine stärkere Reaction auf Schwefelcyankalium, als der des Menschen. Läfst man ihn auf einem Glasplättchen langsam verdunsten, so kann man unter dem Mikroscope Krystalle von Kochsalz, Chlorkalium und phosphorsaurem Natron unterscheiden.

13,402 Grm. des filtrirten Speichels gaben, bei 120° C. getrocknet, 0,139 Grm. Rückstand, welcher beim Glühen 0,091 Grm. Salz hinterliefs.

Speichel, mit Ausschlufs des Secrets der Parotiden. (Hund β.) Nach Unterbindung der Ausführungsgänge der beiden Parotiden wurde dem Hunde das Maul aufgesperrt erhalten und so der Speichel gesammelt. Die physikalische Beschaffenheit desselben ist wie die des vorher beschriebenen Speichels, mit Ausnahme einer gröfseren Zähigkeit und eines verhältnifsmäfsig stärkeren schleimigen Sediments. Das specifische Gewicht bei 18° C.

$$= \frac{5,883}{5,8585} = 1,0042.$$

Die Flüssigkeit reagirt alkalisch und wird durch die Wärme nicht verändert. Mit jodwasserstoffsaurer Jodlösung erhält man einen dicken rothen Niederschlag; die Lösung der Salze ist alkalisch und giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weifsgelben Niederschlag, von dem sich der gelbe Theil in Salpetersäure wieder löst (dreibasisches phosphorsaures Silberoxyd) und der weifse (Chlorsilber) zu käsigen Flocken coagulirt. Mit Chlorbarium erhält man einen flockigen Niederschlag, der bei Zusatz von Salzsäure grofsentheils wieder gelöst wird, wobei schwefelsaurer Baryt zurückbleibt. Platinchlorid giebt mit dem vorhandenen Chlorkalium eine gelbe Fällung, und antimonsaures Kali ein krystallinisches Sediment von antimonsaurem Natron.

5,003 Grm. Speichel hinterliefsen nach dem Verdampfen 0,056 Grm. bei 120° C. getrockneten Rückstandes, und dieser beim Glühen 0,031 Grm. Salze.

Speichel, mit Ausschlufs des Secrets der Submaxillardrüsen. (Hund γ.) Die Ausführungsgänge der Submaxillardrüsen wurden unterbunden und der Speichel wie vorher gesammelt. Die physikalische Beschaffenheit des Speichels war fast dieselbe, wie die des ganzen Speichels. Das spec. Gewicht bei 18° C. $= \frac{7,908}{7,855} = 1,0067$.— 7,146 Grm. des mit Wasser verdünnten und filtrirten Speichels hinterliefsen 0,015 Grm. bei 120° C. getrockneter organischer Bestandtheile. Die filtrirte Flüssigkeit gab beim Verdampfen 0,059 Grm. Rückstand, von dem nach dem Glühen 0,033 Grm. Salze zurückblieben.

Speichel, mit Ausschlufs der Secrete der Parotiden und Submaxillardrüsen. (Hund δ.) Die Ausführungsgänge der Parotiden und Submaxillardrüsen wurden unterbunden, und es wurde das reine Secret der Mundschleimhaut, welches nur noch die geringen Mengen der Orbital- und Sublingualdrüsensecrete beigemengt enthielt, gesammelt, indem man dem Hund das Maul aufsperrte und den Kopf in eine geneigte Lage brachte, wodurch er am Hinunterschlucken gehindert wurde. In 52 Minuten flossen 21,530 Grm. einer klebrigen, zähen Flüssigkeit aus. Die Trennung des Secrets in klare Flüssigkeit und trüben Absatz fand hier nicht Statt. Das Secret war schaumig und farblos, und bestand zum gröfsten Theile aus Epitelialzellen, wefshalb das spec. Gewicht nicht genau bestimmt werden konnte. Es bläute das Reagenspapier, wurde in der Temperatur des siedenden Wassers nicht verändert, und gab mit Jodlösung ein dickes, dunkelrothes Coagulum.

21,530 Grm. gaben mit zwei Theilen Wasser und Alkohol von 50 pC. vermischt, einen dicken, gelatinösen Absatz, der bei 120° C. getrocknet einen Rückstand von 0,065 Grm. hin-

terliefs. Derselbe enthielt 0,018 Grm. Salze. Die alkoholische Lösung wurde verdampft und hinterliefs, bei 120° C. getrocknet, 0,150 Grm. Rückstand, der geglüht 0,114 Grm. Salze gab.

Secret der Parotiden. (Hund ε.) Dasselbe wurde durch Einführen einer silbernen Röhre in einen Ductus Stenonianus erhalten. In diesem Secret war keine Spur hystologischer Bestandtheile (Epitelium) aufzufinden; es war farblos und glasbell. Nach beendigter Operation wurden in einer Stunde 12 Grm. erhalten, und nach Verlauf von drei Stunden in 15 Minuten 6,14 Grm. Das spec. Gewicht bei 18° C. $= \frac{5,0085}{4,988} = 1,0040.$

Lackmuspapier wurde von der Flüssigkeit stark gebläut, und dieselbe bedeckte sich, in Berührung mit Luft, an der Oberfläche sogleich mit Krystallen von kohlensaurem Kalk.

Mit Salpeter-, Salz-, Schwefel- und Essigsäure und mit Ammoniak wird die Flüssigkeit nicht verändert. Mit Kali erhält man, wegen dessen Gehalt an Kohlensäure, ein Sediment von kohlensaurem Kalk. Mit Eisenchlorid giebt sie eine rothe Färbung. Mit Jodlösung erleidet sie keine Veränderung. Mit basischessigsaurem Bleioxyd bekommt man einen weifsen, pulverigen Niederschlag (phosphorsaures Bleioxyd), der sich im Ueberschusse des Fällungsmittels, oder bei Zusatz von Essigsäure, Ammoniak oder Kali nicht wieder löst. Beim Erhitzen zeigt sich ein geringer Absatz von kohlensaurem Kalk, der sich bei Säurezusatz unter Kohlensäureentwicklung leicht wieder löst.

Läfst man etwas von dem Secret langsam auf einem Glasplättchen verdunsten, so unterscheidet man mit dem Mikroscop Krystalle von kohlensaurem Kalk, Chlorkalium, Chlornatrium und phosphorsaurem Natron. Dieses Secret enthält Schwefelcyankalium.

5,0085 Grm. des Secrets der Parotis hinterliefsen, bei 100° C. getrocknet, einen Rückstand von 0,0235 Grm. und nach dem Glühen 0,006 Grm. Asche.

(Hund ζ.) Der Hund, den man die letzten 12 Stunden

vor der Operation hatte hungern lassen, lieferte in 43 Minuten 15,477 Grm. des Parotidensecretes. Die physikalischen Eigenschaften verhielten sich denen des vorigen gleich. Das spec. Gewicht des Secretes bei 18° C. $= \frac{13,583}{13,521} = 1,0047$.

Die Flüssigkeit reagirte deutlich alkalisch; mit Jodlösung gab sie ein dunkelrothes Coagulum; mit Salpetersäure gab sie eine Trübung, die aber bei Zusatz von mehr Säure wieder verschwand. Mit Eisenoxyd erhielt man einen schwachen röthlichen Niederschlag, der sich auf Zusatz von Salzsäure wieder löste. Mit Essigsäure entstand eine Trübung und daraus allmälig ein Niederschlag, der sich im Ueberschufs der Säure wieder vollständig löste; mit kaustischem Kali bekam man ein flockiges Sediment, das sich im Ueberschufs des Kalis nicht, aber bei Zusatz von Salzsäure unter Kohlensäureentwicklung löste. Mit Ferrocyankalium und Essigsäure gab die Flüssigkeit ein weifses, flockiges Präcipitat; mit basisch-essigsaurem Bleioxyd erhielt man gleichfalls einen flockigen, weifsen Niederschlag, der sich auf Zusatz von Essigsäure unter schwacher Kohlensäureentwicklung verringerte und in Salpetersäure vollständig löste. Rectificirter Alkohol bewirkte einen weifsen, flockigen Niederschlag; mit Gerbsäure entstand ein dickes, flockiges Sediment, welches mit wenig Essigsäure unverändert blieb, aber mit mehr vollständig wieder gelöst wurde. Bei 100° blieb die Flüssigkeit unverändert.

Secret der Submaxillardrüsen. (Hund η.) Dieses Secret wurde auf dieselbe Weise, wie das der Parotiden erhalten. Nach der Operation flossen in einer Stunde 13,6 Grm. aus. Es ist geruch- und geschmacklos, glashell und zähe. Der Verfasser kann der Angabe von Bernard, dafs die Farbe dieses Secrets von der des Parotidensecrets verschieden sey, nicht beistimmen, indem er beide farblos fand. Das specifische Gewicht bei 17° C. $= \frac{13,580}{13,524} = 1,0041$.

Die alkalische Reaction ist bei dem Secrete der Submaxillardrüsen schwächer, als bei dem der Parotiden; eine Bildung von Krystallen an der Luft wurde nicht beobachtet; bei 100° C. setzt sich ein kleines Sediment von kohlensaurem Kalk ab, welches bei Zusatz von Salpetersäure unter Kohlensäureentwicklung wieder gelöst wird. Mit rectificirtem Alkohol erhält man einen reichlichen Niederschlag in weifsen Flocken; mit Eisenchlorid entstehen rothe Flocken, die sich auf Zusatz von Essigsäure zusammenballen und auf Zusatz von kaustischem Kali wieder vollständig lösen. Salzsäure und Phosphorsäure bewirken keine Veränderung; mit Salpetersäure erhält man eine gelbe Farbe, welche auf Zusatz von Ammoniak aus dem Citrongelben in's Rothgelbe übergeht. Mit basisch-essigsaurem Bleioxyd giebt es einen weifsen, flockigen Niederschlag, der sich im Ueberschufs des Fällungsmittels und in Essigsäure vollständig wieder löst.

Man erhielt beim Verdunsten dieselben Krystalle, wie bei den vorigen Secreten.

(Hund ζ.) Das physikalische und chemische Verhalten des Secrets der Submaxillardrüsen ist wie bei dem Hunde β. Das spec. Gewicht bei 20° C. $= \frac{25,225}{25,158} = 1,00265$.

3,580 Grm. hinterliefsen, bei 120° C. getrocknet, 0,034 Grm. Rückstand und dieser nach dem Glühen 0,021 Grm. Salze.

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der auf 1000 Theile berechneten Resultate der Analysen der beschriebenen Secrete, und aufserdem eine Zusammenstellung derjenigen Quantitäten der Secrete und ihrer Bestandtheile aus der Mundhöhle, den Parotiden und Submaxillardrüsen, welche in einer Stunde abgeschieden wurden, aus den bereits angegeben Daten ebenfalls auf 1000 Theile berechnet. Es wurden hierzu die mit δ, ε, ζ und β bezeichneten Hunde benutzt.

	Mensch.	Hund										
		α.	β.	γ.	δ.	ε.	η.	ζ.	δ.	ε.	ζ.	β.
	Speichel.	Speichel, filtrirt.	Speichel, ohne das Secret der Parotiden filtrirt.	Speichel, ohne das Secret der Submaxillardrüsen filtrirt.	Speichel, ohne Parotiden und Submaxillardrüsensecret.	Secret der Parotiden	Secret der Submaxillardrüsen.	Secret der Submaxillardrüsen.	In einer Stunde wurden secernirt von der Mundschleimhaut.	einer Parotis.	einer Submaxillar.	einer Submaxillar.
									Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
Wasser	995,16	989,63	990,48	988,1	990,01	995,3	991,45	996,04	24,592	24,484	25,130	13,484
Rückstand	4,84	10,37	9,52	11,9	9,99	4,7	8,55	3,96	0,248	0,116	0,100	0,116
	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00				
Analyse des Rückstandes.												
Epitelium	1,62	—	—	2,24	—	—	—	—	—	—	—	—
Organische Materie .	1,34	3,58	4,33	5,04	—	1,4	2,89	1,51	—	0,034	0,038	0,039
Organ. Materie, löslich in Alkohol . .	—	—	—	—	1,67	—	—	—	0,042	—	—	—
Organ. Materie, unlöslich in Alkohol .	—	—	—	—	2,18	—	—	—	0,054	—	—	—
Salze und Aschenbestandtheile . . .	—	—	—	—	—	—	—	2,45	—	—	0,062	0,077
Phosphors. Natron .	0,94	0,82 }	} 4,00	4,20	5,30 }	} 2,1	4,50		} 0,132	} 0,052		
Chlornatrium u. Chlorkalium	0,84 }	} 5,82										
Schwefelcyankalium .	0,06	—	—	—	—				•			
Phosphors. Kalk und phosphors. Magnesia	—	—	1,19	0,42	0,84	—	} 1,16	—	0,020	—	—	—
Kohlensaurer Kalk .	—	—	—	—	—	1,2				0,030	—	—
Mit organischer Materie verbundener Kalk .	0,03 }	} 0,15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mit organischer Materie verbundene Magnesia	0,01		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	4,84	10,37	9,52*	11,9*	9,99	4,7†	8,55	3,96	0,248	0,116	0,100	0,116

* Spuren von schwefelsaurem Kali. † Spuren von Phosphorsäure.

In Bezug auf den Gehalt des Speichels der Hunde an organischen Substanzen schliefst der Verfasser auf die Abwesenheit von *Albumin* daraus, dafs der Speichel bei 100° C. mit Salpetersäure und mit Ferrocyankalium und Essigsäure keine Veränderung erleidet. Ferner aus dem Mangel einer Hautbildung auf der Oberfläche beim Verdampfen und dem Mangel eines Niederschlags mit verdünnten Säuren oder Ferrocyankalium auf die Abwesenheit von *Casein*. Daraus, dafs Essigsäure oder Alaun keine Veränderung in dem Speichel hervorbringen, dafs mit neutralem und basisch-essigsaurem Bleioxyd Fällungen erhalten werden und dafs beim Eindampfen in gelinder Wärme und Erkaltenlassen keine Gallerte gebildet wird, schliefst er auf die Abwesenheit von *Pyin*, *Chondrin* und *Leim*.

Die übrigen Reactionen zeigen einerseits die Anwesenheit von *Schleim*, welcher von der Mundschleimhaut und den Submaxillardrüsen abgesondert wird, und deuten andererseits das Vorhandenseyn eines Stoffes von eigenthümlicher Natur in allen beschriebenen Secreten an, dessen genaueres Studium der Verfasser wegen der geringen Menge der ihm zu Gebote stehenden Substanz nicht vornehmen konnte. Es ist dieses die Substanz, welche Berzelius als „Ptyalin", Gmelin als „Speichelstoff", Mialhe als „diastase salivaire" und Wright als „Ptyalin" bezeichnen, und in Bezug auf deren chemisches Verhalten keiner dieser Autoren mit dem andern vollkommen übereinstimmt; die Angabe derselben stellt der Verfasser zur Vergleichung nebeneinander.

Bei einer Betrachtung der in derselben Zeit, in einer Stunde, secernirten Mengen der einzelnen, den Speichel zusammensetzenden Secrete, verglichen mit den in denselben enthaltenen Salzen, ergiebt sich das interessante Resultat, dafs bei einem wechselnden Verhältnifs des Wassergehaltes die absolute Menge der festen Rückstände, also der wirksamen Bestandtheile des Speichels, in den verschiedenen Secreten beinahe dieselbe ist.

Der Verfasser hat diese Verhältnisse in der folgenden Tabelle übersichtlich zusammengestellt :

In einer Stunde werden abgeschieden von :

	Wasser	trockner Rückstand	organ. Materie	Salze
2 Parotiden . .	48,968 Grm.	0,232 Grm.	0,068 Grm.	0,164 Grm.
2 Submaxillardrüsen (Mittel)	38,614 „	0,216 „	0,077 „	0,139 „
Mundschleimhaut, 2 Orbital- und 2 Sublingualdrüsen . . .	24,592 „	0,248 „	0,096 „	0,152 „
	112,174 Grm.	0,696 Grm.	0,241 Grm.	0,455 Grm.

Physiologisches Verhalten des Speichels.

Durch eine Reihe von Versuchen widerlegt der Verf. die Ansicht, die zuletzt Bernard *) durch Experimente festzustellen bemüht war, dafs der Speichel bei der Verdauung keine andere Rolle als die einer einweichenden Flüssigkeit für die Nahrungsmittel ausübe, und beweist dessen Function als Verdauungsmittel für das Amylon durch Versuche in und aufser dem Körper; ferner wiederholt er Wright's **) Versuche, nach welchen der Speichel des Menschen auf Thiere eine giftige Wirkung äufsern soll, und führt diese Wirkung auf eine Nicotinvergiftung zurück, welche darauf beruhte, dafs Wright seinen Speichel mit Hülfe des Tabackrauchens sammelte.

Es wurden zuerst Versuche über die Umwandlung von Stärke in Zucker aufserhalb des Körpers angestellt.

1) Speichel, der nach Wright's Methode mit Hülfe von Tabackrauch gesammelt wurde, enthielt, unter dem Mikroscope

*) Archives générales de médecine. Jan. 1847. 4me série. T. XII.

**) Sam. Wright, on the Physiology of the saliva. London.

betrachtet, eine Menge Epitelialzellen und sogen. Schleimkörper und hatte eine alkalische Reaction. Er wurde mit frisch gekochter Stärke zusammengebracht und einer Temperatur von 30—40° C. ausgesetzt. Bei dem ersten Versuche fand sich nach einer Stunde bei Anwendung der Trommer'schen Zuckerprobe eine reichliche Ausscheidung von Kupferoxydul. Bei häufiger Wiederholung des Versuches stellte sich heraus, dafs schon nach 8 Minuten Kupferoxyd reducirt werde.

Bei diesen Versuchen wurden die Veränderungen, welche die Stärke erlitt, jedesmal mit Hülfe des Mikroscops untersucht. Je nach der längeren oder kürzeren Dauer der Einwirkung des Speichels waren die Stärkekörner entweder zerrissen, oder vollständig zerstört, oder noch ganz, und man erhielt, je nach Verhältnifs ihres Zustandes, mit Jod verschiedene Färbungen. Waren die Körner noch ganz, so erhielt man eine intensiv blaue, waren sie schon angegriffen, eine bläuliche Farbe. Wenn sie bereits zerstört waren und eine gummiähnliche Masse bildeten, so gaben sie die Farbe des rothen Weines und bisweilen auch eine dunkelgelbe Färbung (Dextrin).

Mit rohem geschältem Hafer wurde bei derselben Temperatur nach 5 Stunden eine ziemliche Menge Kupferoxydul erhalten, und die darin enthaltenen Stärkmehlkörner zeigten mit Jod die angegebenen Farbenveränderungen.

Rohe Stärke bewirkte die Reduction des Kupferoxyds nach einer halben Stunde und zeigte unter dem Mikroscop dasselbe Verhalten, wie die gekochte. Dasselbe Resultat fand sich bei öfterer Wiederholung, so dafs man für die Zeitdauer, welche der Speichel zur Umwandlung der Stärke in Zucker nöthig hat, bei gekochter Stärke 10 Minuten, bei roher eine halbe Stunde annehmen kann. Bei gewöhnlicher Temperatur, 14—15° R., war etwas mehr Zeit zur Umwandlung nöthig. Die Reaction trat bei gekochter Stärke nach einer halben, bei roher nach einer ganzen Stunde ein.

Mit Speichel von Hunden wurde in häufig und auf gleiche Weise angestellten Versuchen nach 10 Minuten eine deutliche Reduction des Kupferoxyds beobachtet.

2) Bei oft wiederholten Versuchen mit filtrirtem Speichel, bei dem man im Gesichtsfelde des Mikroscops zwar einige Epitelialzellen entdecken konnte, der aber doch viel weniger, als der gewöhnliche enthielt, wurde bei 38—40° C. mit frisch gekochter Stärke nach 10 Minuten das Kupferoxyd reducirt.

Um der Ausschliefsung der Epitelialzellen sicher zu seyn, wurde aus einer Portion Speichel der Schleim mit Alkohol niedergeschlagen und die Flüssigkeit abfiltrirt. Sie reagirte stark alkalisch und zeigte unter dem Mikroscop keine hystologischen Elemente. Dieselbe bewirkte mit gekochter Stärke nach 10 Minuten eine starke Reduction von Kupferoxyd.

Von derselben Flüssigkeit wurde ein Theil abgedampft und der Rückstand mit wenig Wasser und frisch gekochter Stärke vermischt. Die Reduction fand bei derselben Temperatur nach zwei Stunden statt.

Das aus Schleim und Epitelialzellen bestehende Sediment jenes Speichels wurde mit frisch gekochter Stärke vermischt und gab bei derselben Temperatur nach einer Stunde die Reaction auf Zucker, welche wahrscheinlich durch mechanisch beigemengten Speichel bedingt war. Die alkalische Reaction war bei jedem der angeführten Versuche gleich stark.

Durch diese Versuche wird die Ansicht von Bernard *), dafs die Zuckerbildung von den in dem Speichel suspendirten Epitelialzellen abhänge, widerlegt.

3) Zur Prüfung der Ansicht, dafs der Speichel eine eigenthümliche Diastase enthalte, wurde frisch gesammelter, sehr alkalischer Speichel mehrmals gekocht und mit frisch gekochter Stärke zusammengebracht. Bei einer Temperatur von 38—40° C.

*) l. c. S. 15.

liefs sich nach zwei Stunden durch die Trommer'sche Probe kein Zucker nachweisen. Wenn dagegen der Speichel mit der Stärke nur bis zum Siedepunkt des Wassers erhitzt wurde, so beobachtete man die gewöhnliche Reduction des Kupferoxyds. Die Anwesenheit einer Diastase, die bei der Siedetemperatur des Wassers ihre Wirksamkeit hätte einbüfsen müssen, wird also durch diesen Versuch ausgeschlossen.

Um zu erfahren, ob nicht auch andere Substanzen, besonders Säuren, die Umwandlung der Stärke in Zucker bewirken könnten, wurde frisch gekochte und rohe Stärke mit Wasser, ferner gekochte Stärke mit Milchsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Salz- und Salpetersäure und mit phosphorsaurem Natron und phosphorsaurem Kalk derselben Temperatur ausgesetzt, allein es wurde nach einer Dauer von 20 Stunden bei keinem dieser Versuche eine Reduction des Kupferoxyds beobachtet. Dasselbe Resultat ergab sich bei zweimaliger Wiederholung der Versuche. Es wurde ferner, um den etwaigen Antheil der alkalischen Reaction des Speichels an der Zuckerbildung zu prüfen, eine Portion stark alkalischen Speichels in vier Theile getheilt, von denen der eine mit Essigsäure neutralisirt, der zweite sauer gemacht wurde. Der dritte bekam einen Zusatz von sehr verdünntem, der vierte von kaustischem Natron. Alle vier Mischungen gaben mit frisch gekochtem Stärkekleister bei 38—40° C. nach zwei Stunden eine Reduction des Kupferoxyds.

4) Das Verhalten des Magensaftes zu der Zuckerbildung durch den Speichel wurde in folgender Weise untersucht:

Reiner, aus der künstlichen Magenfistel eines Hundes gewonnener, filtrirter Magensaft, der stark sauer reagirte und unter dem Mikroscop keine hystologischen Elemente zeigte, wurde mit stark alkalischem, filtrirtem menschlichem Speichel neutralisirt und mit frisch gekochtem Stärkekleister vermischt.

Einer andern Portion desselben Speichels wurde so viel von demselben Magensaft zugesetzt, dafs die Mischung sauer rea-

girte, und das Ganze dann ebenfalls mit frischem Stärkekleister zusammengebracht.

Beide Mischungen gaben bei 38—40° C. nach zwei Stunden starke Reductionen des Kupferoxyds.

Es wurden ferner folgende Mischungen gemacht und mit frischem Stärkekleister gemengt:

a) reiner filtrirter Magensaft wurde mit menschlichem Speichel neutralisirt, b) mit vielem Speichel alkalisch gemacht, c) mit Natron alkalisch gemacht, d) Speichel wurde mit Magensaft sauer gemacht, e) reiner Magensaft wurde mit Stärkekleister vermischt.

Alle diese Mischungen, mit Ausnahme von c und e, reducirten bei 30—40° C. nach 15 Minuten Kupferoxyd in großer Menge. Die Probe wurde 5 Stunden hindurch alle 15 Minuten wiederholt und hatte immer denselben Erfolg; eine mehrmalige Wiederholung dieser Versuche führte jedesmal zu demselben Resultat *).

Diese Versuche beweisen, dafs der Magensaft die Umwandlung der Stärke in Zucker durch den Speichel weder verhindert, noch an und für sich, oder nach der Neutralisation mit Alkalien diese Umwandlung bewirken kann.

Aehnliche Versuche wie die bis jetzt beschriebenen, mit Hundespeichel, gaben dieselben Resultate, und es verhält sich also der Speichel des Hundes dem des Menschen vollkommen gleich.

5) Die verdauende Kraft, welche einige dem Speichel für Albuminate zugeschrieben haben, stellte sich als nicht existirend

*) Die Bildung von Zucker wurde meistens theils mit der Trommer'schen Probe, theils durch das Mikroscop, mit oder ohne Zusatz von Jod nachgewiesen. Wo beide Hülfsmittel nicht hinlängliche Gewifsheit gaben, wurden die zu prüfenden Flüssigkeiten mit reiner ausgewaschener Hefe unter Quecksilber zusammengebracht.

heraus. Es wurde 1 Grm. Eiweifs von einem frisch gesottenen Hühnerei in stark alkalischem Speichel bei 38—40° drei und eine halbe Stunde stehen gelassen. Darauf wurde es gewogen und hatte 0,05 Grm. an Gewicht verloren. Ein zum Vergleich in den Magen eines Hundes durch eine Fistel eingebrachtes Stück von 1 Grm. Gewicht verlor in derselben Zeit 0,471 Grm.

Der Versuch wurde mit 3 Stücken Albumin, jedes von 1 Grm. in der Art wiederholt, dafs das eine in frisch gesammeltem Speichel 4 Stunden lang einer Temperatur von 38—40° ausgesetzt, das andere eben so lange in den Magen eines Hundes gebracht wurde; das dritte wurde bei 120° C. getrocknet. Zu Ende des Versuchs wog das Eiweifs

aus dem Speichel 0,995, getrocknet 0,112, verbrannt 0,010 Grm.,
aus dem Magen 0,473, „ 0,057 „ 0,001 „
das getrocknete . . . . . . 0,1055 „ 0,0115 „

Das Experiment wurde mehrmals mit demselben Erfolge wiederholt, und man kann daher die geringe Gewichtsabnahme des Albumins wohl einem Diffusionsvorgang, aber nicht einer eigentlichen Auflösung zuschreiben.

Ueber das physiologische Verhalten der einzelnen, den Speichel zusammensetzenden Secrete wurden folgende Versuche angestellt:

Das Secret der Parotiden. Es wurde bei einem Hunde (ε) der Ductus Stenonianus blofsgelegt und eine feine silberne Röhre in denselben eingeführt. Das ausfliefsende Secret wurde mit frisch gekochter Stärke vermischt und einer Temperatur von 38—40° C. ausgesetzt. Sechs Stunden hindurch wurde alle Viertelstunden nach der T r o m m e r'schen Methode untersucht, aber es zeigte sich kein Niederschlag von Kupferoxydul. Ebenso liefs sich mit Hülfe des Mikroscops und mit Jod weder eine Veränderung in den Stärkekörnern, noch eine weinrothe Farbe (Dextrin) entdecken. Nach 18 Sunden hatte die Probe kein

anderes Resultat. Es wurden mit demselben Erfolge verschiedene Wiederholungen dieses Versuches angestellt.

Das Secret der Submaxillardrüsen. Das Secret wurde aus den Drüsen eines Hundes (♀) gesammelt und der Versuch auf dieselbe Weise, wie bei dem Secret der Parotiden angestellt. Drei Stunden hindurch wurde alle 15 Minuten untersucht, ohne dafs sich eine Reaction auf Zucker gezeigt hätte; auch nach 14 Stunden war keine Zuckerbildung zu bemerken.

Secret der Mundschleimhaut bei unterbundenen Parotiden und Submaxillardrüsen. Das Secret wurde von einem Hunde (♂) erhalten, dem die Ausführungsgänge der Parotiden und Submaxillardrüsen unterbunden waren. Die Wunden waren vollkommen geheilt und der Hund, bis auf einen vermehrten Durst, gesund; er soff viel Wasser. Das dickflüssige Secret wurde mit frischem Stärkekleister vermischt und einer Temperatur von 38—40 °C. ausgesetzt. Nach 15 Stunden zeigte sich keine Zuckerbildung. Derselbe Versuch wurde mit anderen Hunden angestellt und hatte immer dasselbe Resultat. Bei einigen dieser Versuche wurde der Speichel mit dem Stärkekleister und frisch gewaschener Hefe vermischt und von dem Zutritt der atmosphärischen Luft abgeschlossen, allein es wurde in keinem Falle eine Entwicklung von Kohlensäure beobachtet.

Es könnte hier jemand den Einwurf machen, dafs das Secret der Mundhöhle, wegen dem Zutritt der Secrete der Sublingual- und Orbitaldrüsen, nicht rein erhalten werde; allein die Sublingualdrüsen sind bei dem Hunde so klein, dafs man in der Unterzungengegend nur Spuren von Drüsengewebe auffinden kann, und das Secret derselben, wenn es überhaupt vorhanden ist, kann daher nicht von grofsem Einflufs seyn. Das Secret der Orbitaldrüsen, deren Ausführungsgänge nahe an den Mundwinkeln münden, läfst sich, obwohl sie gröfser sind, wegen ihrer unzugänglichen Lage an lebenden Hunden nicht sammeln. Um über die Natur desselben Aufschlufs zu erhalten, wurden

sie an einem getödteten Hunde präparirt und Stücke davon 4—5 Stunden lang in Wasser macerirt; darauf wurden sie nebst diesem Wasser mit Stärke vermischt und einer Temperatur von 38—40° C. ausgesetzt, und nach 15 Minuten, nach 2, 5 und 10 Stunden nach der Trommer'schen Methode auf Zucker geprüft. Es wurde in keinem Falle eine Reduction des Kupferoxyds gefunden, obgleich die Parotiden und Submaxillardrüsen bei derselben Behandlung schon nach kurzer Zeit (50 Min.) Zuckerbildung bewirkten. Der Verf. glaubt hiernach annehmen zu können, dafs die Orbitaldrüsen nicht als Speicheldrüsen zu betrachten sind.

Speichel, mit Ausschlufs des Secrets der Parotiden. Die beiden Ductus Stenoniani eines Hundes (β) wurden unterbunden und nach Heilung der Wunde der Speichel auf die angegebene Weise gesammelt. Er wurde mit frischem Stärkekleister gemischt und gab bei 38—40° C. nach Dreiviertelstunden eine reichliche Reduction von Kupferoxyd.

Speichel, mit Ausschlufs des Secrets der Submaxillardrüsen. Bei einem Hunde (γ) wurden die Ductus Whartoniani unterbunden und nach Heilung der Wunden wie vorher verfahren. Nach Dreiviertelstunden wurde eine deutliche Reduction des Kupferoxyds beobachtet.

Die beiden letzten Experimente wurden mit demselben Erfolge an andern Hunden wiederholt.

Künstliche Speichelmischungen. Es wurden die Secrete der Parotiden und Submaxillardrüsen eines Hundes (δ), jedes für sich, gesammelt und darauf die vier Ausführungsgänge dieser Drüsen unterbunden. Drei Tage nach der Operation wurde das Secret der Mundschleimhaut gesammelt, und es wurden nun folgende Versuche angestellt:

a) gleiche Theile von den Secreten der Parotiden und Submaxillardrüsen wurden miteinander gemischt und frischer Stärkekleister zugesetzt. Nach vier und einer halben Stunde zeigte

sich keine Reduction von Kupferoxyd und auch nach 10 Stunden war noch keine Zuckerbildung eingetreten.

b) Die Secrete der Parotiden und Submaxillardrüsen wurden jedes für sich, mit gleichen Mengen des Secrets der Mundschleimhaut von demselben Hunde, welches allein keine Zuckerbildung veranlafst hatte, vermischt und mit frischem Stärkekleister bei 38 bis 40° C. zusammengebracht. Nach einer Stunde wurde untersucht und eine deutliche Reduction von Kupferoxyd gefunden.

c) Eine Mischung aus gleichen Theilen von den Secreten der Parotiden, der Submaxillardrüsen und der Mundschleimhaut gab mit frisch gekochter Stärke bei 38 bis 40° C. nach einer halben Stunde eine sehr starke Reduction von Kupferoxyd.

d) Nasenschleim eines Menschen gab, mit den Secreten der Parotiden und Submaxillardrüsen vermischt, mit frisch gekochter Stärke bei 38 bis 40° C. nach einer halben Stunde eine gleichstarke Reduction von Kupferoxyd.

e) Nasenschleim für sich liefs, mit frischem Stärkekleister einer Temperatur von 38 bis 40° C. ausgesetzt und öfters untersucht, nach 12 Stunden keine Reduction von Kupferoxyd erkennen.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dafs keines der drei den Speichel zusammensetzenden Secrete für sich Zuckerbildung aus Stärkekleister bewirken kann, ebensowenig eine Mischung der Secrete der beiden Speicheldrüsen mit einander, dafs aber jedes der letzteren, und beide zusammen, mit dem Secret der Mundschleimhaut oder der Nasenschleimhaut vermischt, diese Fähigkeit besitzen.

Hierdurch wird die Ansicht von Bernard, dafs in dem Secret der Mundschleimhaut die Ursache der Zuckerbildung liege, widerlegt. Wenn derselbe mit der abpräparirten Mundschleimhaut Zuckerbildung beobachtete, so war diese wahrscheinlich von den Secreten der Speicheldrüsen nicht vollständig befreit,

jedenfalls konnte die Zuckerbildung weder von dem reinen Schleim, noch von den Epitelialzellen herrühren.

Der Verfasser wird in einer späteren Arbeit zeigen, dafs aus mehreren Bestandtheilen des Thierkörpers, bei Zutritt des Sauerstoffs der Luft, wenn sie 24 bis 48 Stunden lang einer freiwilligen Auflösung überlassen werden, eine Substanz gewonnen werde, welche mit dem Speichel, wenn auch nicht in allen Beziehungen, doch wenigstens in der Reaction auf die Stärke übereinstimmt. Wenn daher Bernard auch eine vollkommen reine Mundschleimhaut gehabt hat, so kann doch die Zuckerbildung, die er mit derselben nach einer Maceration von 24 und einer Digestion von 12 Stunden beobachtete *), keineswegs als ein Beweis für die von ihm aufgestellte Ansicht dienen.

Die bisher erhaltenen Resultate stimmen mit denjenigen, die bei den folgenden Versuchen über die Umwandlung von Stärke in Zucker innerhalb des Körpers erlangt wurden, vollkommen überein.

Nachdem die Frage über die Function des Speichels im Organismus durch Leuchs' Arbeiten erledigt zu seyn schien, griff Bernard die Sache von neuem auf. Er fütterte Hunde mit Kartoffeln und unterband einigen davon die Speiseröhre, bei andern liefs er den Speichel ungehindert in den Magen eintreten. Nach zwei Stunden bemerkte er weder einen Unterschied in den Magencontentis aller zum Versuche dienenden Thiere, noch auch Zuckerbildung **).

Bernard's Experimente wurden an Hunden, Katzen und Kaninchen wiederholt, allein die Methode erwies sich als ungeeignet, um die Frage zu entscheiden, einmal, weil vor der Operation Speichel in den Magen der Thiere gelangt seyn konnte, und dann, weil wegen der Einwirkung der Operation selbst auf

*) l. c. S. 10.

**) Bernard bediente sich blofs des Jods, um den Zucker nachzuweisen.

die Thiere, deren Verdauung nicht als normal betrachtet werden konnte.

Es wurde nun zuerst dem Hunde α eine Magenfistel angelegt und eine Reihe von Versuchen in der Art angestellt, dafs man das Thier nach zwölfstündigem Hungernlassen mit frischem Stärkekleister fütterte und den Mageninhalt mit Hülfe der Fistel untersuchte. Es stellte sich als constantes Resultat heraus, dafs nach 4 bis 5 Stunden alle Stärke, die der Hund gefressen hatte, in Zucker verwandelt war, wovon man sich durch die Trommer'sche Probe und durch das Mikroscop hinlänglich überzeugte.

Ferner wurden, da es aus vorhergehenden Versuchen aufserhalb des Körpers bekannt war, dafs das Secret der Mundschleimhaut für sich die Stärke nicht in Zucker verwandeln könne, dem Hunde γ die Ausführungsgänge der Speicheldrüsen unterbunden und so die Bildung von Speichel bei demselben verhindert. Hierauf wurde dem Hunde, nachdem er 12 Stunden lang keine Speise zu sich genommen hatte, durch ein in den Magen eingebrachtes Rohr eine hinlängliche Menge frisch gekochter Stärke eingespritzt. Von dem Mageninhalt wurde neun und eine halbe Stunde hindurch jede Stunde mit Hülfe des Rohrs ein Theil herausgezogen und sowohl mit Kupferoxyd, als mit dem Mikroscop und mit Hefe untersucht, allein es zeigte sich weder eine Bildung von Zucker, noch von Dextrin, sondern die Stärkekörner erschienen jedesmal in derselben Form, die sie beim Kochen angenommen hatten und gaben mit Jod eine intensiv blaue Färbung. Die Reaction des Mageninhaltes mit Lackmuspapier war immer sauer. Dieser Versuch wurde mehrmals mit demselben Resultate angestellt.

Durch diese Versuche ist bewiesen, dafs der Speichel innerhalb des Körpers die Stärke nicht nur in Zucker verwandelt, sondern dafs er zur Verdauung derselben im Magen auch unbedingt nothwendig ist; ferner, dafs die Zuckerbildung aus Stärke

auch innerhalb des Körpers vom Magensaft weder verhindert, noch vermittelt werde.

Da während dieser Versuche die Hunde sich fortwährend bei guter Gesundheit befanden, obgleich sie drei Wochen lang fast nur mit stärkmehlhaltiger Nahrung gefüttert wurden, und da auch in ihren Excrementen während dieser Zeit nicht mehr unverdaute Stärkekörner gefunden wurden, als sonst, so mufste die Verdauung der Stärke, die im Magen nicht vor sich gehen konnte, im Dünndarm stattfinden, und es war zu vermuthen, dafs sie durch den pankreatischen Saft (Secret der Bauchspeicheldrüse) vermittelt werde. Es wurde defshalb eine Fistel im Dünndarm angelegt.

Nach 10 Tagen war die Fistel gebildet und die Wunde geheilt. Dem Hunde wurde nun frischer Stärkekleister in den Magen gebracht und der Mageninhalt 8 Stunden hindurch jede halbe Stunde mit Hülfe des Rohres untersucht; ebenso wurde von dem Inhalt des Dünndarms jede halbe Stunde durch die Fistel etwas herausgenommen und untersucht. Nach Verlauf von drei Stunden zeigte sich in dem Dünndarm Zucker, allein keine Spur von Stärke, dieselbe war vollständig in Zucker verwandelt, während in dem Magen nach 8 Stunden keine Spur von Zucker nachgewiesen werden konnte und die Stärkekörner ihre Form und Reaction mit Jod vollkommen beibehalten hatten.

Um die Umwandlung von Stärke in Zucker durch den pancreatischen Saft durch das Experiment nachzuweisen, wurde an einem lebenden Hund der Ausführungsgang der Pancreasdrüse aufgesucht und ein dünnes silbernes Rohr in denselben eingeführt, wodurch einige Tropfen des reinen Saftes erhalten wurden. Die Flüssigkeit war ganz klar, enthielt keine festen Theile und reagirte alkalisch. Mit frischem Stärkekleister vermischt und einer Temperatur von 38 bis 40° C. überlassen, zeigte sich nach 10 Minuten eine reichliche Reduction von Kupferoxyd.

Ueber die giftige Wirkung des menschlichen Speichels auf den thierischen und pflanzlichen Organismus. Wright, der sich sieben Jahre mit diesem Gegenstand beschäftigt hat, giebt in seiner schon angeführten Schrift an, dafs menschlicher Speichel, in das Blutsystem eines Thieres gebracht, alle Symptome der Hundswuth hervorrufe; ferner, dafs die Thiere noch schneller zu Grunde gingen, wenn der Speichel in ihren Magen eingebracht werde, und dafs selbst Pflanzen, die mit Speichel begossen werden, absterben. Um über diese Verhältnisse Gewifsheit zu erlangen, wurden die Versuche Wright's wiederholt.

1) Einer Katze, die 24 Stunden gehungert hatte, wurden durch ein Rohr 96 Grm. erwärmten Speichels, der während des Tabackrauchens gesammelt war, in den Magen gebracht. Das Thier, welches zu diesem Zwecke an den Füfsen gefesselt, und dem das Maul durch ein Querholz offen gehalten werden mufste, war anfangs etwas traurig, bald aber wieder munter. Die Katze frafs 6 und 12 Stunden nach der Operation mit Appetit Fleisch und war eine ganze Woche hindurch vollkommen gesund. Dann wurde sie zu andern Versuchen benutzt.

Derselbe Versuch wurde mit 100 Grm. Speichel an einem Hund, mit 80 Grm. an einem Kaninchen, mit dem nämlichen Erfolge gemacht. Die Ursache der grofsen Verschiedenheit dieser Resultate von denen, welche Wright erhielt, liefs sich nicht ermitteln.

2) Einem jungen Hunde wurden 100 Grm. auf dieselbe Art gesammelten, alkalischen, gelind erwärmten Speichels in die Vena cruralis eingespritzt. Nach Einspritzung einer kleinen Portion wurde die Respiration schwierig, die Herzpulsationen unzählbar, die Pupillen erweitert und die Iris unbeweglich. Diese Symptome liefsen nach einigen Minuten nach, kehrten aber nach vollendeter Einspritzung sogleich wieder. Es trat Schwäche, Abgeschlagenheit der Glieder und Gefühllosigkeit hinzu, das Thier lag da, wie in der Narcose. Darauf fingen die Glieder

an zu zittern, es traten allgemeine Convulsionen ein, und das Thier starb an Tetanus.

Einem kräftigen Kater wurden aus der Vena jugularis 25 Grm. Blut gelassen und 60 Grm. etwas erwärmten Speichels eingespritzt. Es traten dieselben Symptome, begleitet von Erbrechen und Ausleerungen der Blase und des Darmcanals, ein, und das Thier starb ebenfalls an Tetanus. Die Section ergab keine Luft im Herzen, oder den Gefäfsen.

Die Symptome, welche in diesen beiden Fällen dem Tode vorhergingen, sind ganz die einer narcotischen Vergiftung. Zum Vergleiche wurden folgende neue Versuche mit Speichel angestellt, der ohne Hülfe des Tabackrauches gesammelt war:

Einem alten Hunde wurden 25 Grm. erwärmten Speichels in die Vena cruralis in kleinen Intervallen eingespritzt. Es fehlten alle vorher geschilderten Symptome, bis auf die Beschleunigung der Respirationsbewegungen und die sehr schnellen und kräftigen Herzpulsationen, die nach jeder Unterbrechung der Einspritzung wieder nachliefsen. Der Hund befand sich nach der Operation vollkommen wohl.

Demselben Hunde wurden eine Woche nach diesem ersten Versuche 40 Grm. Speichel in die andere Vena cruralis eingespritzt, mit demselben Erfolge.

Es erschien wahrscheinlich, dafs die Erscheinungen der erschwerten Respiration und sehr beschleunigten Herzbewegungen, die bei diesen beiden Versuchen, wie bei den vorigen sich zeigten und die auch Wright beobachtet hatte, von der Verstopfung der Capillargefäfse der Lunge durch die grofsen Zellen des von der Mundschleimhaut abgestofsenen Pflasterepiteliums herrührten, und diese Ansicht wurde durch die defshalb angestellten Versuche bestätigt.

50 Grm. filtrirten Speichels, in dem man mit dem Mikroscop nur wenige Epitelialzellen bemerken konnte, wurden einem

jungen Hunde in die Cruralvene eingespritzt. Die genannten Erscheinungen traten hier in viel geringerem Grade auf.

Es wurde ferner eine Lösung von 20 Grm. arabischen Gummis in 40 Grm. Wasser, die von etwa derselben Consistenz wie der Speichel war, etwas erwärmt dem Hunde in die Jugularvene eingespritzt. Während der Injection wurden die angeführten Erscheinungen nicht beobachtet; es fand nur ein etwas tieferes und wenig beschleunigtes Athmen statt, was sicher nur in dem vermehrten Gehalt der Gefäfse an Flüssigkeit seinen Grund hatte und bald aufhörte.

Dieser Versuch wurde mit 20 Grm. Gummi auf 60 Grm. Wasser bei einem andern Hunde mit demselben Erfolge wiederholt.

Zuletzt wurden einer jungen Katze 25 Grm. der gemischten Secrete aus den Ausführungsgängen der Speicheldrüsen eines jungen Hundes, die, wie bereits gezeigt ist, keine histologischen Bestandtheile enthalten, in die Vena jugularis eingespritzt, und auch hier liefs sich, aufser den von vermehrter Flüssigkeit in den Gefäfsen herrührenden geringen Erscheinungen, keine Spur jener Symptome gehinderter Respiration bemerken.

Die Versuche, die mit Pflanzen angestellt wurden, führten zu dem Resultat, dafs unter sonst denselben Umständen Kressen- und Gurkensamen, die mit Speichel, der während des Tabackrauchens gesammelt war, befeuchtet wurden, 5 Tage später keimten, als solche, die mit reinem Speichel und Wasser behandelt waren, dafs dieselben ferner ein schmutziggelbes Aussehen hatten und sich nicht weiter entwickelten, während die andern das beste Wachsthum zeigten. Dieselbe schädliche Einwirkung hatte mit Tabacksrauch geschwängertes Wasser auf die Pflanzen.

II. Ueber den Magensaft, von Anton Hübbenet.

Um den Magensaft lebender Thiere von dem alkalischen Speichel möglichst rein zu erhalten, standen, neben der Anlegung einer Magenfistel, drei Wege offen. Diese waren: zuerst die Unterbindung der Oesophagus (Speiseröhre), die Wright *) anwandte, dann die künstliche Fistel der Oesophagus, welche zuerst von Bardeleben **) versucht wurde, und zuletzt die Unterbindung der Ausführungsgänge der Speicheldrüsen. Bei der Methode von Wright kann man ein Thier jedesmal nur zu einem einzigen Versuche brauchen, und sie liefs sich daher hier, wo eine längere Beobachtung beabsichtigt war, nicht anwenden. Bardeleben brachte es nie dahin, dafs sich die Speiseröhre unter der Fistel schlofs, und es blieb also nur die Unterbindung der Ausführungsgänge der Speicheldrüsen übrig. Wenn auch auf diesem Wege noch die Secrete der Mund- und Nasenschleimhaut, der Orbital- und Thränendrüsen übrig bleiben, so war es doch derjenige, welcher die besten Resultate zu versprechen schien: von dem Secrete der Thränendrüsen, welches sich in die Nasenhöhle begiebt, können wir annehmen, dafs dasselbe gröfstentheils auf diesem Wege entfernt werde, die Orbitaldrüsen sind aus physiologischen Gründen nicht zu den Speicheldrüsen zu rechnen und die Menge des übrigbleibenden Schleimes ist bei ausgeschlossenen Secreten der Speicheldrüsen so gering, dafs derselbe nur in längeren Zeitabschnitten, mit vieler Luft vermischt, in den Magen gelangt, wo er, schaumigen Sputis ähnlich, auf dem Magensafte schwimmt, mit dem er sich nur schwer vermischt. Aufserdem bleiben die Thiere auf diesem Wege lange Zeit gesund, und können zu fortgesetzten Beobachtungen dienen.

---

*) Der Speichel, von Wright; Handbibliothek des Auslandes von Dr. S. Eckstein. Wien 1844, S. 45.

**) Archiv für physiolog. Heilkunde von Griesinger. Heft I, 1849. Stuttgart.

Es wurden zu den Versuchen zwei Hunde und ein Schaf benutzt, mit welchen man auf folgende Weise verfuhr:

1) Hund A. Einem ausgewachsenen, wohlgenährten, kastrirten Hund, der beinahe 16 Kilogramm wog und dessen Speichel Stärke in Zucker verwandelte, wurden zuerst die Ausführungsgänge der Unterkieferdrüsen zugleich mit denen der Sublingualdrüsen, die hier besonders vorhanden waren, die ersteren doppelt, unterbunden und zwischen den Ligaturen Stücke von 2''' Länge ausgeschnitten. Nach 8 Tagen wurde dieselbe Operation mit den Ausführungsgängen der Parotiden gemacht, und abermals nach Verlauf von 8 Tagen wurde dem Hund eine Magenfistel angelegt. Die Folgen der letzten Operation verliefen leicht; schon 12 bis 24 Stunden nachher frafs der Hund mit Appetit und hatte seine vorige Lebhaftigkeit. Fünf Tage darauf war die Fistel mit einem beinahe völlig verheilten Rand umgeben und es wurde eine nach der Angabe von Bardeleben *) verfertigte, silberne Röhre eingebracht, durch welche vermittelst eines eingesetzten elastischen Rohrs der speichelfreie Magensaft gesammelt wurde. Der Hund, der während dieser Zeit beinahe nur mit Fleisch gefüttert wurde, verlor so in 4 Wochen etwa 1500 Grm. Magensaft und sein Verlust an Körpergewicht war genau derselbe. Der Hund bekam nun 6 Wochen hindurch vegetabilische Nahrung, und es wurde ihm weniger Magensaft entzogen; nach Verlauf dieser Zeit hatte er abermals 1200 Grm. an Gewicht verloren, so dafs er zuletzt nur noch 13,280 Kilogramm wog. Es wurden dem Hunde darauf beide Nervi vagi durchschnitten und derselbe 48 Stunden später durch Aetherisation getödtet. Bei der Section fanden sich die Ausführungsgänge der Speicheldrüsen verschlossen; sie waren um das Vierfache vergröfsert und sehr verdickt, und enthielten eine braune Masse von Schleimconsistenz. Auch die Ausführungsgänge der Sublingualdrüsen waren verschlossen.

*) l. c. S. 4.

2) Hund B. Einem grofsen, starken und alten Hunde wurde eine Magenfistel angelegt. Die Operation griff ihn nicht bedeutend an, allein er wurde erst drei Wochen später zu den Versuchen benutzt. Obgleich ihm nicht so viel Magensaft entzogen wurde, wie dem vorigen, so war er doch nach 3 Wochen so sehr an Gewicht (von 24,5 auf 22,57 Kilogramm) und Kräften heruntergekommen, dafs zur Durchschneidung der N. vagi geschritten werden mufste. Vier Tage nach dieser Operation wurde der Hund mit Aether getödtet.

Die Speichelsecretion war bei diesem Hunde sehr schwach; der Speichel wurde öfters gesammelt und auf die Zuckerbildung aus Stärke geprüft, die er in Zeit von einer halben bis zwei Stunden bewirkte. Die Section wies, aufser den durch die Durchschneidung der Nervi vagi bedingten Zuständen, keine Veränderungen, aus denen die plötzliche Abnahme an Gewicht und Kräften hätte abgeleitet werden können, nach. Dieselbe schien am wahrscheinlichsten von seiner veränderten Lebensweise, da er vom Lande in die Stadt gebracht und daselbst in einem verschlossenen Käfig unterhalten wurde, und von seinem vorgerückten Alter herzurühren.

3) Einem ausgewachsenen männlichen Schafe, welches 19,7 Kilogramm wog, wurde eine Magenfistel im Labmagen angelegt. Es überstand die Folgen der Operation sehr leicht. In drei Wochen lieferte es beinahe 1500 Grm. eines mit wenigen Speiseresten vermischten Magensaftes. Im Anfange schien es wenig unter diesem Verluste zu leiden, allein zuletzt erweiterte sich die Fistel und die Röhre schlofs nicht mehr, so dafs der Mageninhalt durch die Oeffnung entleert wurde. Hierdurch ging das Schaf unvermuthet schnell zu Grunde, und die Durchschneidung der Vagi konnte nicht vorgenommen werden. Bei der Section zeigte sich die bei diesen Thieren gewöhnliche Fettmenge bedeutend vermindert. Der Speichel des Schafes, der sehr spar-

sam abgesondert zu werden schien, verwandelte Stärke nach zwei Stunden in Zucker.

Der Magensaft dieser drei Thiere wurde sowohl für sich untersucht, als auch zu Verdauungsversuchen aufserhalb des Körpers benutzt. Ebenso wurden mit Hülfe der Fisteln vor und nach der Durchschneidung der Nervi vagi Verdauungsversuche in dem lebenden Organismus angestellt.

A. *Physikalisches und chemisches Verhalten des Magensaftes.* Der aus den Magenfisteln der drei Thiere gewonnene Magensaft hatte, je nach der Menge und Art der beigemischten Speisen, ein verschiedenes Aussehen und eine verschiedene Beschaffenheit. Bei den Hunden war er mehr oder weniger grau, bisweilen bräunlich, und leichtflüssig. Manchmal flofs bei denselben zugleich mit dem Magensafte, aber nicht mit diesem vermischt, Schleim aus den Fisteln, der bei dem Schafe ganz fehlte. Der filtrirte Magensaft war bei den drei Thieren klar und von gelblicher Farbe (colore helvolo). Bei der Untersuchung des nicht filtrirten Magensaftes der Hunde mit dem Mikroscop fanden sich aufser Speiseresten, Fetttropfen und Stärkekörnern etc., bisweilen Epitelialzellen der Mundschleimhaut, die bei dem Schafe fehlten. Eigenthümliche histologische Formelemente liefsen sich bei keinem der Thiere entdecken, wenigstens gelang es dem Verfasser nicht, die von Frerichs *) vielfach beobachteten „Labzellen" von dem Cylinderepitelium der Magenschleimhaut zu unterscheiden, obgleich bei leerem, wie bei gefülltem Magen das saure oder neutrale Secret sehr oft unter dem Mikroscop untersucht wurde.

Die Farbe des Magensaftes war je nach den genossenen Speisen verschieden. Bei den Hunden, wenn sie mit Fleisch gefüttert wurden, näherte sich die Farbe des filtrirten Magensaftes mehr dem Gelblichen (colore helvolo), als wenn sie vegetabilische Nahrung erhielten. Bei dem Schafe, das mit Heu

*) Wagner's Handwörterbuch der Physiol. Heft 19 u. 20, S. 748 u. 778.

genährt wurde, war der filtrirte Magensaft dunkel bräunlich; der nicht filtrirte war von den Resten des Futters grün.

Der Magensaft besitzt einen eigenthümlichen Geruch, der bei den Hunden ein anderer war als bei dem Schafe. Bei dem Magensafte der beiden Hunde liefs sich hierin kein Unterschied entdecken; der Geruch war am stärksten, wenn sie Fleischnahrung erhielten.

Ueber die Menge des in einer bestimmten Zeit secernirten Magensaftes, der während der Dauer der Bewegungen des Magens, oder wenn die Röhre in der Fistel viel bewegt wurde, in gröfserer Menge ausflofs, wurden mit dem Hunde A, der 15 Kilogramme wog und bei dem der Speichel ausgeschlossen war, 14 Beobachtungen gemacht *), von denen wir die hauptsächlichsten Ergebnisse mittheilen.

Die Dauer einer jeden Beobachtung fällt zwischen 20 und 90 Minuten, und die jedesmal auf eine Stunde berechnete Menge des in diesen Zeiten erhaltenen Magensaftes, welche von 24 bis zu 204 Grm. wechselte, betrug im Mittel 76 Grm. Dem Secrete war bei dem Wiegen jedesmal eine geringe Quantität von Speiseresten beigemischt. Der Hund wurde, mit Ausnahme eines Falles, wo er Vegetabilien bekam, einmal alle 24 Stunden mit Fleisch gefüttert und die Beobachtungen wurden in verschieden langen Zeiträumen, sogleich, bis 22 Stunden nach der Fütterung angestellt. Es ergab sich kein bestimmtes Verhältnifs der abgesonderten Menge des Magensaftes zu der stärkeren oder geringeren Anfüllung des Magens mit Speisen. Nur bei völliger Leerheit des Magens, die bei beiden Hunden erst 24 Stunden nach der Fütterung einzutreten anfing, während 20 Stunden nach derselben immer noch kleine Speisereste vorhanden waren, hörte

*) Die Beobachtungen sind in der Originalabhandlung in einer Tabelle zusammengestellt.

die Secretion des Magensaftes auf und es flofs meistens ein zäher, neutraler oder alkalischer Schleim aus der Röhre.

Eine fünfzehnte Beobachtung mit dem Hunde A wurde 15 Stunden nach der Fütterung angestellt, nachdem derselbe 1½ Stunden vorher viel Wasser zu sich genommen hatte. Es wurden in 15 Minuten 188 Grm., also auf die Stunde 752 Grm. Flüssigkeit erhalten.

An dem Hunde B, bei welchem der Speichel Zutritt in den Magen hatte und der mit Vegetabilien ernährt wurde, wurden 5 Beobachtungen gemacht, deren Mittel 81 Grm. Magensaft auf die Stunde ergab. Die übrigen Resultate waren dieselben, wie bei dem Hunde A.

Bei dem Schafe konnte die Menge des abgesonderten Speichels, welcher nach den Erfahrungen von Tiedemann und Gmelin *) und von Haubner **) fast die Hälfte der bei diesen Thieren aus dem Magen erhaltenen Flüssigkeit ausmacht, und ebenso die Menge der dem Magensafte beigemischten Speisereste, nicht genau bestimmt werden. Die Quantität der aus der Magenfistel erhaltenen Flüssigkeit war sehr grofs, indem in einer halben Stunde in den meisten Fällen fast 100 Grm. Flüssigkeit erhalten wurden.

Der Magensaft reagirt immer sauer. Ueber die Ursache der sauren Reaction des Magensaftes folgt der Verfasser der Ansicht von C. Schmidt, dafs diese von einer, mit einem organischen Fermente gepaarten Salzsäure herrühre ***) und bezieht sich dabei auf eine demnächst erscheinende Schrift dieses Chemikers, worin derselbe seine Ansicht auf experimentellem Wege durchzuführen verspricht. Es werden uns die Mittel aus

*) Die Verdauung nach Versuchen, Bd. I, S. 19. Leipzig 1826.

**) Ueber die Magenverdauung der Widerkäuer. Anclam 1837. S. 33 ff.

***) Diese Annalen LXI, 311.

zehn Analysen des Magensaftes vom Hunde A, aus drei Analysen des Magensaftes vom Hunde B und aus zwei Analysen des Magensaftes von dem Schafe mitgetheilt, welche von Schmidt ausgeführt worden sind. Es fanden sich in 1000 Theilen des

	speichelfreien Magensaftes. Hund A.	speichelhaltigen Magensaftes. Hund B.	Magensafts des Schafes.
Wasser	973,062	971,171	986,147
Trockener Rückstand . .	26,938	28,829	13,853
Ferment	17,127	17,336	4,055
Chlorwasserstoffsäure . .	3,050	2,337	1,234
Chlorkalium	1,125	1,073	1,518
Chlornatrium	2,507	3,147	4,369
Chlorcalcium	0,624	1,661	0,114
Chlorammonium . . .	0,468	0,537	0,473
Phosphorsaurer Kalk . .	1,729	2,294	1,182
Phosphorsaure Bittererde	0,226	0,323	0,577
Phosphorsaures Eisenoxyd	0,082	0,121	0,331
	26,938	28,829	13,853.

Um die Menge der freien Säure des Magensaftes zu bestimmen, wurde eine Portion Magensaft sogleich nach der Gewinnung filtrirt und gewogen und dann mit einer Kalilösung, die 1 pC. Kali enthielt, neutralisirt. Um 100 Theile Magensaft zu neutralisiren, wurden erfordert:

Hund A. Fleischnahrung.	Hund B. Stärkmehlhalt. Nahrung.	Schaf.
Kali 0,260	Kali 0,286	Kali 0,187
„ 0,292	„ 0,296	„ 0,188
„ 0,292	„ 0,314	„ 0,201
„ 0,375	„ 0,336	„ 0,246
„ 0,386	„ 0,338	„ 0,276
„ 0,400	„ 0,342	„ 0,282
„ 0,407	„ 0,358	„ 0,284
„ 0,426	„ 0,426	„ 0,298
Stärkmehlhalt. Nahrung.	„ 0,452	„ 0,347
„ 0,452	„ 0,462	„ 0,355
Mittel 0,356	„ 0,570	Mittel 0,264.
	Mittel 0,390	

Diese Versuche wurden alle an verschiedenen Tagen der Monate Juli, September und October angestellt.

Die Menge der freien Säure war merkwürdiger Weise gröfser bei dem Hunde B, dessen Magensaft Speichel beigemischt enthielt, als in dem speichelfreien Magensafte des Hundes A, während im Gegentheil aus der Analyse hervorgeht, dafs der Gehalt an Salzsäure in dem Magensaft des Hundes A gröfser ist, als in dem des Hundes B. Es könnte hiernach scheinen, als wenn bei dem Hunde B die Stärke durch den Speichel in Zucker, Dextrin, und zuletzt in Milchsäure verwandelt worden sey, allein es war in dem Magen dieses Hundes niemals eine Spur von Zucker zu entdecken.

Es bleibt uns ein anderes Secret des Magens, der schon erwähnte Schleim zu betrachten übrig. Ungefähr 24 Stunden nach der Fütterung wurde bisweilen ein an der Stelle des beschriebenen Magensaftes aus dem in die Fistel eingesetzten Rohre ausfliefsender grauer, zäher Schleim beobachtet, der sich als eine zusammenhängende Masse langsam daraus hervorschob. Kurze Zeit nachher zeigte sich dann wieder das saure Secret, von dem aus der Röhre herabhängenden Schleime in Tropfen herabfliefsend. Die Menge des sauren Magensaftes wuchs allmälig wieder, und zwar um so schneller, je stärker die Röhre bewegt wurde; während der Ausflufs des Schleimes sich verminderte und zuletzt ganz aufhörte. Die Reaction des Schleimes war meistens neutral; bei dem Hunde A wurde er nur einmal, nach 36stündigem Hungern, alkalisch gefunden. Aus den schaumigen Massen, welche die Oberfläche dieses Schleimes leicht bedeckten und die unter dem Mikroscop einen starken Gehalt an Epitelialzellen der Mundschleimhaut erkennen liefsen, ging die Anwesenheit des Secretes der Mundschleimhaut hervor. Bei dem Hunde B war übrigens die Reaction des Schleimes auch bei Anwesenheit von Epitelialzellen der Mundschleimhaut nicht

immer alkalisch, indem diese auch bei neutralem Schleime gefunden wurden.

Dafs dieser Schleim, der keine besonderen Formelemente enthielt, kein Bestandtheil des Magensaftes seyn könne, scheint theils daraus hervorzugehen, dafs derselbe nur dann auftrat, wenn den Thieren die Nahrung längere Zeit entzogen wurde, theils aus dem Umstande, dafs ihm, wie gezeigt werden wird, das dem Magensaft eigenthümliche Lösungsvermögen abgeht. Frerichs *) nimmt an, dafs Schleim aus den zerfallenen Wänden der Labzellen entstehe und ein Theil des Magensaftes sey, indem sich für die Schleimabsonderung keine besonderen Drüsen nachweisen liefsen. Es gelang dem Verf. nicht, jene Zellen im Schleime oder im Magensafte nachzuweisen, auch fand er den Magensaft selbst immer leichtflüssig, meistentheils in Tropfen ausfliefsend, und ohne schleimige Beimischung. Aufserdem trat die Absonderung des beschriebenen Schleimes bei einem dritten Hunde (C) als Product des Magencatarrhs auf. Bei diesem Hunde ging der Draht, der den Magen zur Fistelbildung in die Bauchwunde eingeklemmt erhielt, verloren, ehe die Magenwand mit der Bauchwand völlig verwachsen war. Der Magen wurde nun durch eine Knopfnaht in der Wunde befestigt, wodurch eine, bald die ganze Wunde einnehmende Vereiterung und Catarrh der Magenschleimhaut entstand. Bei diesem Hunde wurde fast täglich anstatt der Secretion von Magensaft ein Ausflufs jenes zähen, grauen, neutralen oder alkalischen Schleimes beobachtet, in dem manchmal Blutstreifen auftraten. Der Schleim kam vollkommen mit dem der beiden andern Hunde überein.

B. *Physiologisches Verhalten des Magensaftes.* Die Verdauungsversuche aufserhalb des Körpers wurden mit filtrirtem und nicht filtrirtem, mit saurem und durch Zusatz von Kali neutralisirtem und alkalischem, ferner mit gekochtem und ein-

---

*) l. c. S. 778, 779.

gedampftem Magensafte angestellt. Zum Vergleiche wurden Versuche mit sehr verdünnter Salzsäure (0,278 pC. Chlor = 0,285 pC. Cl H enthaltend) und mit dem alkalischen Magenschleime gemacht. Als Mafsstab des Verdauungsvermögens diente das Eiweifs von gesottenen Eiern, welches in Würfel von möglichst gleicher Oberfläche geschnitten wurde, und es wurde zu jeder Reihe von Versuchen nur Eiweifs von demselben Ei genommen, um die aus dem verschiedenen Wassergehalt des Eiweifses verschiedener Eier möglicher Weise hervorgehenden Fehler zu vermeiden. Die Eiweifswürfel aus einem Ei wurden in mehrere gleiche Portionen vertheilt, von denen jede für sich gewogen wurde. Eine davon wurde sogleich getrocknet und abermals gewogen, die übrigen dienten zu den Verdauungsversuchen.

Die in frischem Zustande gewogenen Eiweifsportionen wurden mit der Verdauungsflüssigkeit bei 38 bis 40° C. digerirt, dann herausgenommen, getrocknet und wieder gewogen. Das Gewicht der trocknen Substanz wurde nun mit dem der einen vor dem Versuche getrockneten Portion verglichen und so der durch die Auflösung entstandene Gewichtsverlust auf 100 Theile des getrockneten Eiweifses berechnet. Wir stellen die Versuchsreihen in der folgenden Tabelle übersichtlich zusammen.

Die transversalen Columnen der Tabelle enthalten Versuchsreihen, deren Nummern durch die in der zweiten verticalen Columne gegebenen Ziffern angezeigt werden.

Die vierte verticale Columne enthält die zu jedem einzelnen Versuche einer Reihe angewandte Menge der Verdauungsflüssigkeit. Die fünf letzten verticalen Columnen enthalten die durch die Verdauungsflüssigkeit bei jedem Versuche gelösten Gewichtsmengen in Procenten.

Die zur Berechnung dienenden Gewichte der einzelnen Portionen, die frisch durchschnittlich 0,800—1,000 Grm. wogen,

sind von dem Verfasser bis auf die vierte Decimale angegeben, wir haben sie indessen in der Tabelle nicht aufgeführt.

Bei den Versuchen mit alkalischem Magensaft wurde derselbe mit einem Ueberschuſs von 0,06—0,14 pC. KO alkalisch gemacht.

	Magensaft								Salzsäure
	Versuchsreihe	Dauer der Versuche	Angewandte Flüssigkeit	Wird neutral mit pC. KO	sauer	neutral	alkalisch	gekocht, sauer	Gew.-Verlust des Eiweiſses
					Gewichtsverlust des Eiweiſses				
		Stunden	Grm.		pC.	pC.	pC.	pC.	pC.
Hund A	1	19	6	0,19	*24,31	6,62	*3,55	—	—
„	„	„	„	„	25,90	4,58	6,64	—	—
„	2	18	5	0,39	*56,61	*7,23	*2,44	—	
Hund B	3	20	6	0,17	*26,87	*4,64	*11,45	—	—
„	„	„	„	„	29,09	2,65	16,53	—	—
„	4	21	5	0,42	—	9,85	—	—	8,40
„	5	20	6	0,33	50,48	16,17	11,32	—	—
„	„	„	„	„	*55,85	*16,30	*6,57	—	—
„	6	21	5	0,44	*75,21	11,61	—	—	15,20
„	7	22	5	0,28	*19,83	7,49	—	5,43	—
„	8	20	5	0,28	*26,35	—	—	5,93	10,69
Hund C	9	20	5	—	*14,31	—	3,16	—	—
				Mittel	36,80	8,71	7,70		
Schaf	5	20	5	0,28	*15,72	*15,75	—	—	—
„	6	21	5	—	*21,83	—	—	—	—
„	„	„	„	—	9,18	—	—	—	—
„	10	23	5	—	—	—	—	2,02	—
Hund B	„	„	„	—	—	—	—	9,36	—

* filtrirt.

Versuch mit Fleisch

Hund A	11	18	4,1	—	*60,38	—	52,96	—	—

* filtrirt.

Auſser den in dieser Tabelle angegebenen Versuchen wurden noch folgende angestellt:

Zu Versuchsreihe 2. 5 Grm. alkalischer Schleim mit eben so viel Wasser verdünnt; der Gewichtsverlust betrug 19,62 pC.

Schleim, mit Salzsäure sauer gemacht. Gewichtsverlust des Eiweiſses 29,14 pC.

Zu Versuchsreihe 4. Auf ½ seines Volums eingekochter Magensaft, mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt; dieser Versuch ergab eine *Gewichtszunahme* des Eiweiſses von 0,41 pC.

Zu Versuchsreihe 6. Magensaft, bei gelinder Wärme auf ½ seines Volums eingedampft, mit eben so viel Wasser verdünnt. *Gewichtszunahme* 21,85 pC.

Zu Versuchsreihe 8. Magensaft, mit 1,25 Grm. Galle neutralisirt. *Gewichtszunahme* 9,14 pC.

Von den Eiweifswürfeln, die zu den Versuchen mit saurem Magensafte dienten, wurden im Mittel 36,80 pC. gelöst; sie besafsen beim Herausnehmen aus der Flüssigkeit, je nach dem geringeren oder gröfseren Gewichtsverluste, jedesmal entweder noch scharfe Kanten, oder die Kanten waren verschwunden.

Im ersteren Falle waren die Kanten und die Oberfläche der Würfel durchsichtig und in der Mitte befand sich ein weifser Kern; im letzteren war der ganze Würfel durchsichtig. Nur in einem Falle (Reihe 8) waren sie noch undurchsichtig. Immer waren die Würfel weich und leicht zerdrückbar. Der filtrirte Magensaft verhielt sich hierin dem unfiltrirten ganz gleich. Die Verdauungsflüssigkeit besafs nach keinem dieser Versuche einen veränderten Geruch.

Bei den Versuchen mit neutralem Magensaft wurden im Mittel 8,71 pC. gelöst. Die Würfel waren jedesmal noch vollkommen ganz und fest, entweder noch weifs, oder mehr oder weniger grau und braun gefärbt. Nur bei dem Versuche der Reihe 5 waren die Würfel weifs und etwas gequellen, und die Flüssigkeit ohne Geruch. Bei allen andern Versuchen roch die Flüssigkeit mehr oder weniger faulig.

Der alkalische Magensaft löste im Mittel 7,70 pC.; die Würfel verhielten sich wie in dem neutralen, auch bei den Versuchen der Reihe 5. Die Flüssigkeit hatte indessen immer einen weit stärkeren fauligen Geruch, als der neutrale Magensaft am Ende eines jeden Versuchs.

In dem gekochten Magensafte waren die Würfel weifs, oder etwas grau gefärbt, im Uebrigen nicht verändert.

In Salzsäure waren sie bei Reihe 6 aufgequollen. Sonst waren sie nicht verändert.

In dem alkalischen Schleime waren die Würfel nicht verändert, die Flüssigkeit roch etwas faulig. In dem angesäuerten Schleime wareu sie nicht verändert.

In dem eingedampften und eingekochten Magensaft waren die Würfel grau und fest, in dem eingekochten klebrig.

Die Wirkung des filtrirten Magensaftes war von der des nicht filtrirten nicht verschieden, wie aus der Tabelle hervorgeht.

Für die innerhalb des Körpers angestellten Verdauungsversuche wurde nach der Methode von Schrenck*) das flüssige Eiweifs in metallenen Röhren zum Gerinnen gebracht und dann in dünnen Säckchen durch die Fisteln in den Magen jedes Thieres eingeführt. Wir geben hier blofs die von dem Verfasser zusammengestellte Uebersicht der auf 100 Theile berechneten Gewichtsverluste, welche die Eiweifsstücke nach 2, 4 und 6 Stunden erlitten hatten, ohne die zur Berechnung dienenden Daten aufzuführen.

Der Hund A wurde während der Zeit dieser Versuche mit Fleisch, der Hund B mit vegetabilischer, stärkmehlhaltiger Nahrung gefüttert.

Die Versuche wurden, mit Ausnahme der Reihen 4 und 7, beim Hunde A, von denen die erste 6 Stunden, die zweite, nachdem vorher viel Magensaft von dem Hunde gewonnen worden war, gleich nach dem Fressen angefangen wurde, 12 bis 18 Stunden nach der Fütterung und bei saurem Magensafte angestellt. Die Resultate der Reihe 6 beim Hunde A wurden erhalten, nachdem der Magen des Hundes nach 36stündigem Hungern alkalischen Schleim und dann auf die Fütterung mit Fleisch, sauren Magen-

*) Schrenck, de vi et effectu quorundam medicaminum in digestionem. Dorpati Livonorum 1849.

saft abgeschieden hatte. Drei Stunden nach der Fütterung wurden die Eiweifsstücke eingebracht.

Bei den Versuchen der Reihe 10, 15 Stunden nach der Fütterung, secernirte der Magen des Hundes B neutralen Schleim; ebenso bei der Reihe 11, 18 Stunden nach der Fütterung, wo aufserdem eine nur geringe Menge sauren Magensaftes zugegen war. Beim Schafe sind die Zeiten nach der Fütterung nicht näher angegeben.

Es wurden von 100 Theilen Eiweifs gelöst :

Versuchsdauer	Hund A (ohne Speichel) in			Hund B (mit Speichel) in			Schaf in			
	2 St.	4 St.	6 St.	2 St.	4 St.	6 St.	2 St.	4 St.	6 St.	22 St.
1	51,84	87,19	86,61	34,94	69,09	93,37	21,54	24,45	—	89,88
2	29,50	60,28	78,61	—	—	96,10	23,90	44,50	55,32	—
3	41,02	78,02	92,49	21,12	50,14	78,52	5,63	28,13	32,01	—
4	13,20	54,84	77,75	—	—	50,17	—	—	—	—
5	52,83	72,18	75,03	26,27	48,74	56,15	—	—	—	—
6	24,27	42,00	68,51	24,45	42,49	61,71	—	—	—	—
7	30,65	80,36	77,84	28,93	29,15	39,32	—	—	—	—
8	37,77	59,70	92,32	26,36	37,72	54,16	—	—	—	—
9	5,79	29,25	35,66	16,58	40,46	59,51	—	—	—	—
Mittel	29,54	62,64	76,08	26,95	45,44	65,44	17,02	32,36	43,66	89,88
10	—	—	—	2,48	4,83	20,29	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	14,94	—	—	—	—
11	—	—	—	3,57	8,09	24,05	—	—	—	—

Die Eiweifsstücke zeigten bei dem Herausnehmen dieselbe Beschaffenheit, wie bei den Versuchen mit saurem Magensafte aufser dem Körper, mit dem einzigen Unterschiede, dafs in den meisten Fällen die durchsichtigen Umfangstheile fehlten, dagegen die Stücke entsprechend verkleinert waren.

Aus den beschriebenen Versuchen zieht der Verfasser folgende Schlüsse :

Der saure Magensaft besitzt eine ihm eigenthümliche Fähigkeit, geronnenes Eiweifs zu lösen. Diese Fähigkeit wird nicht verändert, wenn man den Magensaft filtrirt, und es ist daher nicht wahrscheinlich, dafs dieselbe, wie Frerichs annimmt,

in der Anwesenheit von Zellen ihren Grund habe. (Vgl. die erste Tabelle.)

Die genannte Fähigkeit des Magensaftes ist je nach dem gröfseren oder geringeren Gehalte desselben an mit einem organischen Stoffe gepaarter Salzsäure gröfser oder geringer. (Vgl. die zweite Tabelle und die Analysen des Magensaftes der beiden Hunde.)

Dieselbe Fähigkeit wird durch Kochen oder Eindampfen des Magensaftes aufgehoben; sie wird vermindert durch Neutralisation desselben mit Kali. (Vgl. die erste Tabelle.)

Der neutrale oder alkalische Magenschleim löst das Eiweifs nicht, scheint aber diese Fähigkeit durch Zusatz von verdünnter Salzsäure in geringem Grade zu erhalten. (Vgl. die erste Tabelle, und auf der zweiten Reihe 10 und 11.)

Einige Versuche, die über die Einwirkung des Magensaftes und des Magenschleims auf Stärkekleister nach der in der Abhandlung von Jakubowitsch über den Speichel angegebenen Methode angestellt wurden, ergaben bei dem Hunde A. weder aufserhalb des Körpers nach 22 Stunden, noch innerhalb desselben eine Zuckerbildung, obwohl, wie der Verfasser angiebt, frischer Stärkekleister für sich der Luft und der Wärme ausgesetzt, oft schon nach 12 Stunden Zuckerbildung erkennen läfst. Bei dem Hunde B. fand man mit Magensaft aufserhalb des Körpers nach 20 Stunden, mit Schleim in wenigen Fällen schon nach 3 Stunden Zuckerbildung. Die Versuche innerhalb des Körpers liefsen hier keine Zuckerbildung erkennen. Bei dem Schafe fand sich bei der Section im vierten Magen (Labmagen) kein Zucker, während die drei übrigen Mägen Zucker enthielten.

Diese Resultate stimmen mit denen von Jakubowitsch bereits erhaltenen überein.

C. *Magenverdauung nach der Durchschneidung der Nervi vagi.* Es sind über den Einflufs der Durchschneidung beider Nervi vagi auf die Magenverdauung von den meisten Physiologen

Versuche gemacht und die verschiedensten Ansichten aufgestellt worden. Zuletzt hat sich Frerichs *) mit diesem Gegenstande beschäftigt, allein er nahm Thiere zu seinen Versuchen, denen er vorher keine Magenfisteln angelegt hatte, so dafs ihm, so lange die Thiere noch lebten, nur die von denselben ausgebrochenen Massen zu Gebote standen, deren alkalische Reaction, so wie die des Mageninhaltes nach dem Tode, der Ansicht des Verf. gemäfs auch von Speichel herrühren konnte. Seine Thiere, Hunde und Katzen, an denen die Durchschneidung der Nerven bei leerem Magen gemacht wurde, lebten nach der Operation nicht länger als 9—36 Stunden; die während der Dauer der Versuche genossenen „eiweifsartigen Stoffe blieben immer unverdaut, die saure Reaction des Mageninhaltes fehlte und die Schleimhautauskleidung des Magens zeigte sich hyperämisch und mit Blutextravasaten gesprenkelt. Es ergiebt sich also, dafs nach der Durchschneidung beider pneumogastrischen Nerven die Secretion des Magensaftes wesentlich alterirt wird.“ (Frerichs, l. c.)

Der Verf. glaubt aus den angeführten Gründen, dafs den Versuchen von Frerichs keine entscheidende Geltung beigelegt werden könne. Wir gehen jetzt zu den Versuchen des Verf. selbst über.

Bei beiden Hunden wurden beide Nerven im oberen Drittheile des Halses durchschnitten, und, den linken Nerven des Hundes B. ausgenommen, aus jedem ein 3''' langes Stück herausgeschnitten.

Sogleich nach der Durchschneidung beider Nerven eines Hundes wurden die Athemzüge an Zahl verringert. Bei jedem Einathmen hob sich die Brust mit Kraftanstrengung höher als gewöhnlich, wobei die Gliedmafsen, und bisweilen der ganze Körper, zu zittern anfingen. Bei dem beschleunigten Ausathmen fiel der Thorax zusammen und die herausströmende Luft blähte

*) l. c. S. 823 und 825.

beide Backen auf. Die nun bis zum zweiten Athemzuge eintretende Pause dauerte meistens länger, als das Ein- und Ausathmen selbst. Der Puls wurde bedeutend schneller und der Herzstofs verstärkt. Die Thiere waren matt und suchten Ruhe und eine bequeme Lage; sie zeigten keinen Appetit, liefsen aber das vorgesetzte Futter selten unberührt. Wenn sie gefressen hatten, brachen sie die Speisen bisweilen mehrere Male wieder aus und verschlangen sie dann wieder; öfters hatten sie blofsen Brechreiz, auch wenn sie unmittelbar vorher nichts gefressen hatten. Oft entleerte die Speiseröhre für sich ihren Inhalt. Die Nahrungsmittel gelangten häufig gar nicht in den Magen, besonders wenn gröfsere Stücke Fleisch dabei waren, sondern blieben in der Speiseröhre stecken; übrigens wurden auch ziemlich grofse Stücke vollständig hinuntergeschluckt. Man konnte alles dieses, so wie die eigenthümlichen Bewegungen des Magens genau beobachten, wenn man den Finger durch die Magenfistel steckte. Die Thiere nahmen allmälig an Kräften ab, während die Respirationserscheinungen dieselben blieben; ebenso blieb sich die Frequenz des Pulses gleich, der indessen ebenfalls schwach, intermittirend und unregelmäfsig wurde; die Bewegungen der Thiere wurden unsicher, die Augen matt, und die Thiere waren schwer zum Aufstehen zu bringen. Sie lebten indessen länger, als bei Frerichs' Versuchen, indem der Hund A 51 und der Hund B 75 Stunden nach der Durchschneidung der Nerven durch Aetherisation getödtet wurde.

Wir geben hier nur das Wichtigste aus dem alle paar Stunden aufgenommenen Protocolle über den Zustand der Hunde, welches der Verfasser vollständig mittheilt. Bei dem Hunde A liefsen sich die Bewegungen des Magens, die auch im gesunden Zustande kräftig waren, fortwährend deutlich erkennen; ebenso war die Menge des von demselben erhaltenen sauren Magensaftes nicht geringer, als vorher. Derselbe wurde indessen 48

Stunden nach der Durchschneidung neutral und nahm einen übeln Geruch an, obwohl er sich im Uebrigen nicht von dem normalen unterschied; nach 51 Stunden nahm er eine alkalische Reaction an. Die freie Säure wurde 6 Stunden nach der Durchschneidung mit 0,242 pC. KO neutralisirt, wozu im Mittel vorher 0,365 pC. KO nöthig waren. Die Temperatur im Magen dieses Hundes war 1 Stunde nach der Durchschneidung 38,8° C., 2 St. nach derselben 39,15° C. Sie wurde nun nicht mehr niedriger und stieg auch später nicht höher als 41,0° C.

Zwei Stunden vor der Tödtung des Hundes wurde der Versuch von Bernard *) wiederholt, indem 6 Unzen einer Mandelemulsion und eine halbe Stunde später 1 Grm. Amygdalin in den Magen gebracht wurde. Das Resultat war das nämliche, wie bei Bernard, indem sich nach einer weiteren halben Stunde der Geruch von Blausäure an der Fistelöffnung erkennen liefs, während bei undurchschnittenen N. vagis die Bildung von Blausäure nach Bernard im Magen nicht stattfindet. Es traten nun Erbrechen und Tenesmus ein und nach einer Stunde wurde der Hund getödtet.

Drei Stunden nach dem Tode wurde der Hund geöffnet. Der Magen enthielt einige kleinere Knochen und wenige Fleischstücke, welche grau und erweicht waren. Die Schleimhaut des Magens war von wenig Schleim überzogen und von gleichmäfsiger, etwas dunkler Färbung, wie sie auch bei unverletzten Hunden kurze Zeit nach dem Tode gefunden wird; nirgends war Blutanhäufung zu entdecken; die Schleimhaut reagirte, wie der Mageninhalt, alkalisch.

Bei dem Hunde B wurden kurz vor der Durchschneidung 75 Pulsschläge und 15 Athemzüge in der Minute beobachtet. Die Temperatur des Magens war zu verschiedenen Zeiten

*) Archiv. général. de méd. Avril et May 1844.

vor derselben 39,22 bis 39 und 65° C. Der Magensaft wurde kurz zuvor durch 0,570 pC. KO neutralisirt.

Eine halbe Stunde nach der Durchschneidung hatte der Hund 10 Athemzüge und 180 Pulsschläge in der Minute. Zwei Stunden nach derselben stehend 8, liegend 4 Athemzüge und 200 Pulsschläge. In der folgenden Zeit bis zum Tode wurden diese Beobachtungen am liegenden Hunde gemacht, es waren meistens nur 4, einmal noch 12, kurz vor der Tödtung 6 und im Mittel aus 16 Beobachtungen 6¼ in der Minute. Die Zahl der Pulsschläge betrug im Maximum 250, im Minimum 146 und im Mittel 184,6 in der Minute.

Die Temperatur des Magens sank nie unter 39,7 und stieg nicht über 41,32° C., sie wich also von der normalen nicht ab. Der Magensaft verlor die saure Reaction nicht und wurde 8 Stunden nach der Durchschneidung durch 0,236, 72 St. nach derselben durch 0,323 pC. KO neutralisirt; das Mittel war vorher 0,390 pC.

Die Menge des abgeschiedenen Magensaftes war hier vielleicht etwas geringer, wie in gesundem Zustande, obgleich bei keinem der Hunde nach der Durchschneidung genaue Messungen angestellt werden konnten.

Die Bewegungen des Magens konnten bei dem Hunde B nie deutlich beobachtet werden, allein diefs war auch vor der Durchschneidung niemals so leicht möglich, wie bei dem Hunde A, und es scheint daher, als wenn der Hund B überhaupt nur eine schwache Magenbewegung besessen habe.

Der Hund wurde gleich nach der Tödtung geöffnet. Die beiden Vagi zeigten sich durchschnitten. Der Magen war mit Speiseresten angefüllt, worunter man noch sehr erweichte und zerkleinerte Fleischtheile erkennen konnte. Die Reaction des Mageninhaltes und der Schleimhaut war sauer. In dem unteren Theile der Speiseröhre fand sich ein gröfseres Stück Fleisch, was grau und mit Schleim bedeckt war. Die Chylusgefäfse des

Gekröses und der Brusthöhle zeigten sich mit einem etwas röthlichen Chylus angefüllt, der langsam gerann. Das Blut der Hohlvenen war dunkel, pechfarbig. Das Gekröse und besonders der Ueberzug einer Niere waren von vielen Ecchymosen bedeckt.

Der nach der Durchschneidung von beiden Hunden erhaltene Magensaft unterschied sich in nichts von dem normalen; der des Hundes A wurde erst übelriechend, als er aufgehört hatte sauer zu reagiren. Ueber die Quantität und den Säuregehalt ist das Nöthige bereits angegeben. Die chemische Analyse des nach der Durchschneidung gewonnenen Magensaftes, welche ebenfalls von C. Schmidt ausgeführt ist, zeigte aufser einem vermehrten Salmiakgehalt bei dem Hunde A keine erhebliche Abweichung; in 1000 Theilen Magensaft waren enthalten:

	Hund A.	Hund B.
Wasser	971,882	971,128
Trockner Rückstand . . .	28,118	28,872
Ferment	15,742	17,176
Chlorwasserstoffsäure . .	2,022	1,928
Chlorkalium	0,818	1,287
Chlornatrium	1,381	4,932
Chlorcalcium	0,053	0,358
Chlorammonium	4,517	0,745
Phosphorsaurer Kalk . . .	2,971	2,251
Phosphorsaure Bittererde .	0,357	0,130
Phosphorsaures Eisenoxyd .	0,257	0,065.

Die nach durchschnittenen N. vagis mit den beiden Hunden angestellten Verdauungsversuche innerhalb des Körpers gaben für 100 Theile Eiweifs folgende Gewichtsverluste:

	In									Nach der Durchschneidung
	1 St.	2 St.	3 St.	3½ St.	4 St.	5 St.	6 St.	7 St.	18 St.	Stunden
Hund A 1.	0,46	2,50 *)	—	2,94	—	20,42	—	20,40	—	2—9
2.	—	7,70	—	—	24,39	20,13	—	—	—	24—29
	—	—	—	—	—	30,49	—	—	—	"
Hund B 3.	—	—	1,99	—	—	14,10	—	16,82	—	2—9
4.	—	2,21	—	—	6,13	—	7,0	—	—	23½—29½
5.	—	—	—	—	—	—	—	—	63,82	30—48
	—	—	—	—	—	—	—	—	32,96	"

*) Gewichtszunahme.

Bei den Versuchen der Reihe 1 war der Magen des Hundes leer, die Menge des Magensaftes gering; die Magenbewegungen wurden gefühlt.

Bei Reihe 2 war der Magen mit Speisen mäfsig gefüllt.

" " 3 " " " beinahe leer.

" " 4 " " " angefüllt; sehr wenig Magensaft.

" " 5 wurde während dem Versuch wenig Magensaft gewonnen; Schwäche sehr grofs.

Die Eiweifsstücke waren, je nach der gröfseren oder geringeren Menge der gelösten Substanz, entweder unverändert, oder hatten mehr oder weniger die Beschaffenheit, wie bei den Versuchen innerhalb des Körpers bei nicht durchschnittenen N. vagis.

Die aus diesen Versuchen hervorgehenden Resultate stehen mit den von Frerichs erhaltenen im Widerspruch. Der Verfasser fafst sie in folgenden Sätzen zusammen :

Es wurde gefunden, dafs nach der Durchschneidung der N. vagi

1) die selbstständigen Bewegungen des Magens nicht aufhörten;

2) dafs 50 und 75 Stunden nach der Operation der Magen bei keinem der Thiere eine pathologische Veränderung zeigte;

3) dafs keine bedeutende Verminderung in der Quantität des abgeschiedenen Magensafts stattfand;

4) dafs die chemische Zusammensetzung des Magensafts, einen gröfsern Gehalt an Salmiak beim Hunde A ausgenommen, nicht wesentlich verändert war;

5) dafs nach der Durchschneidung Eiweifs gelöst wurde, dafs aber die Lösung desselben längere Zeit erfordert, als vorher;

6) dafs, wie aus den auf die Operation folgenden Symptomen hervorgeht, die Thiere in einen schweren fieberhaften Krankheitszustand verfielen.

(Schlufs im nächsten Hefte S. 290.)

Ueber die Beziehungen der verbrennlichen Bestandtheile der Nahrung zu dem Lebensprocefs;

von *J. Liebig* *).

Die Nahrung aller Thiere enthält neben den plastischen Bestandtheilen, aus denen das Blut und die organischen Gebilde entstehen, stets und unter allen Umständen eine gewisse Menge stickstoff- und schwefelfreier Substanzen.

Das Fleisch, welches das fleischfressende Thier verzehrt, enthält eine gewisse Menge Fett; die Milch enthält Fett (in der Butter) und neben diesem einen leicht krystallisirbaren Körper, den *Milchzucker*, welcher aus den süfsen Molken beim Abdampfen erhalten wird. Die Nahrung der pflanzenfressenden Thiere enthält stets eine dem Milchzucker in seinem chemischen Verhalten ähnliche oder verwandte Substanz.

Die Eigenschaften des Milchzuckers als eines Bestandtheils der Milch und eines Products des thierischen Lebensprocesses

---

*) Aus der dritten Auflage der chemischen Briefe, S. 456.

sind von besonderem Interesse; bis jetzt ist der Milchzucker nur in der Milch und nach neueren Untersuchungen auch in den Hühnereiern, wiewohl nur in geringer Menge, aufgefunden worden.

Der Milchzucker kommt im Handel in oft zolldicken krystallinischen Krusten vor, welche gewöhnlich wegen mangelnder Sorgfalt und Reinlichkeit bei seiner Darstellung gelblich, oft gelbbraun und von schmutzigem Ansehen sind. Durch eine neue Krystallisation erhält man denselben, namentlich bei Anwendung von Kohle zum Entfärben der Lösung, blendend weifs, in harten, zwischen den Zähnen krachenden, durchscheinenden, vierseitigen, mit vier Flächen zugespitzten Prismen.

Der krystallisirte Milchzucker löst sich in 5 bis 6 Theilen kaltem Wasser, ohne einen Syrup zu bilden; die Krystalle, auf die Zunge gebracht, besitzen einen schwach süfsen Geschmack, in der Lösung ist derselbe etwas hervorstechender. Durch den Milchzucker empfängt die Milch die Eigenschaft, in gelinder Wärme, sich selbst überlassen, in Gährung überzugehen. Die gegohrene Milch liefert durch Destillation einen wahren (sehr übel nach Buttersäure und faulem Käs riechenden) Branntwein, welcher, aus Pferdemilch bereitet, in der Tartarei und in dem Lande der Kirgisen und Kalmuken ganz allgemein im Gebrauch ist. Die Leichtigkeit, mit welcher der Milchzucker in Milchsäure übergeht, ist von dem Sauerwerden der Milch jedermann bekannt.

Ausgezeichnet ist die Fähigkeit des Milchzuckers, bei Gegenwart von Alkalien Sauerstoff aufzunehmen. Macht man eine Auflösung von Milchzucker durch Zusatz von Ammoniak alkalisch und setzt alsdann ein Silbersalz hinzu, so wird bei gelindem Erwärmen das Silberoxyd reducirt und das Silber auf dem Glase in Gestalt eines spiegelnden Ueberzugs, oder in grauen Flecken niedergeschlagen. Eine mit Kalilauge versetzte Lösung von Milchzucker löst Kupferoxyd mit einer schön blauen Farbe auf;

diese Mischung wird in der Wärme schön roth, indem sich alles Kupfer als Kupferoxydul abscheidet; in beiden Fällen wird der Sauerstoff des Silberoxyds ganz, der des Kupferoxyds zur Hälfte, von den Bestandtheilen des Milchzuckers aufgenommen.

Eine alkalische Lösung von Milchzucker löst Eisenoxyd und andere Metalloxyde auf; in Berührung damit wird blauer Indigo entfärbt, er löst sich darin zu einer wahren Indigküpe auf.

Durch den Einflufs vieler Fermente, und besonders leicht in Gegenwart von Kalk wird die aus dem Milchzucker entstehende Milchsäure in Buttersäure, welche zu der Gruppe der fetten Säuren gehört, übergeführt, durch Oxydation mittelst Salpetersäure liefert der Milchzucker Kohlensäure, Oxalsäure und Schleimsäure; setzt man zu einer Auflösung von Milchzucker in Wasser etwas Schwefelsäure, so verwandelt sich derselbe sehr rasch und schnell in Traubenzucker.

Der krystallisirte Milchzucker enthält Kohlenstoff und die Elemente des Wassers, Sauerstoff und Wasserstoff, in einem solchen Verhältnifs, dafs, wenn wir uns den Wasserstoff desselben durch dessen Aequivalente Sauerstoff ersetzt denken, wir grade auf Kohlensäure erhalten.

Die süfsschmeckenden Früchte und Pflanzensäfte verdanken ihren Geschmack drei Zuckerarten, von welchen zwei krystallisirbar sind, während die dritte immer weich oder von syrupähnlicher Beschaffenheit ist. Die letztere ist ein Bestandtheil der meisten Früchte (Mitscherlich). Die Runkelrüben und Möhren enthalten dieselbe Zuckerart wie der Saft des Zuckerrohrs, der Honig enthält den nämlichen Zucker wie die Weintrauben. Von diesen Zuckerarten ist der Traubenzucker in seinem Verhalten und seiner Zusammensetzung dem Milchzucker am ähnlichsten; in trocknem Zustande enthält er die nämlichen Elemente in demselben Verhältnisse wie dieser; in Beziehung auf seine Fähigkeit in Milchsäure und Buttersäure überzugehen und in seinem Ver-

halten gegen Metalloxyde, Silberoxyd, Kupferoxyd, Eisenoxyd und Indigo ist er dem Milchzucker völlig gleich.

Der Rohrzucker unterscheidet sich von dem Milchzucker und Traubenzucker in seiner Zusammensetzung durch die Elemente von einem Wasseratom, das letztere mehr enthalten, aber durch Berührung mit Fermenten oder Säuren geht derselbe, indem das fehlende Wasseratom in seine Zusammensetzung eintritt, mit grofser Leichtigkeit in Traubenzucker über.

Die in dem Pflanzenreiche verbreitetste und in der Nahrung der Pflanzenfresser am häufigsten vorkommende Substanz, welche in dem Ernährungsprocefs die wichtige Rolle des Milchzuckers übernimmt, ist das Amylon oder Stärkmehl, welches in seinen Eigenschaften demselben am unähnlichsten zu seyn scheint.

Das Stärkmehl ist in den Samen der Getreidepflanzen und Leguminosen, in Wurzeln und Knollen, im Holze in rundlichen Körnchen abgelagert und kann nach dem Zerreifsen der Zellen, in denen es eingeschlossen ist, durch Auswaschen mit Wasser leicht erhalten werden. Zerreibt man Kartoffeln, oder unreife Aepfel oder Birnen, Kastanien, Eicheln, Rettig, Pfeilwurzel, das Mark der Sagopalme und wäscht den Brei auf einem feinen Siebe mit Wasser aus, so setzt sich aus der weifslich trübe ablaufenden Flüssigkeit Stärkmehl in Gestalt eines blendend weifsen, sehr feinen Pulvers ab; in dem Handel kommt das Stärkmehl in verschiedenen Formen vor : die feinste Waizenstärke ist unter dem Namen *Puder* bekannt; der *Sago*, das gekörnte und in der Hitze getrocknete und etwas zusammengebackene Stärkmehl der Sagopalme, *Arrow Root*, das Stärkmehl der Pfeilwurzel, *Mandiocca*, das Stärkmehl der Jatropha Manihot (welche drei letzteren auf dem Continente meistens aus Kartoffelstärkmehl bestehen). Alle Arten Stärkmehl haben einerlei Zusammensetzung und zeigen ein gleiches chemisches Verhalten. Bis auf das eigenthümliche Stärkmehl in der Alantwurzel (Inula Helenium), der Georginenknollen und vieler Flechten geben die

andern mit heifsem Wasser einen mehr oder weniger flüssigen oder gallertartigen Kleister, welcher durch Jodlösungen eine prächtig indigblaue Farbe annimmt.

Es ist bekannt, dafs das Stärkmehl durch den Einflufs des Getreideklebers beim Keimen des Getreides, oder durch Schwefelsäure in Traubenzucker übergeführt wird.

In einem warmen Auszug von Gerstenmalz wird der Stärkekleister sogleich flüssig, es entsteht im Anfang eine dem Gummi ähnliche Substanz, bekannt unter dem Namen Stärkegummi oder Dextrin, welche bei längerer Einwirkung des Malzauszugs vollständig in Traubenzucker übergeführt wird. Eine ganz ähnliche Wirkung auf das Stärkmehl besitzt der lufthaltige Speichel. Eine Mischung von Speichel mit Stärkekleister, der Temperatur des menschlichen Körpers ausgesetzt, wird flüssiger und süfs, durch eine entsprechende Menge Speichel kann alles Stärkmehl in Traubenzucker übergeführt werden.

Die Verschiedenheit des Stärkmehls und Milchzuckers in ihrer äufsern Form oder Beschaffenheit wird, wie man hiernach leicht versteht, in dem Verdauungsprocefs beinahe ganz aufgehoben. Die Natur selbst hat die Einrichtung getroffen, dafs während des Kauens der stärkmehlhaltigen Nahrung eine Materie beigemischt wird, durch deren Wirkung in dem Magen das Stärkmehl in eine mit dem Milchzucker in ihrer Zusammensetzung und Haupteigenschaften nach gleiche Substanz übergeht.

Die Menge von Stärkmehl in dem Mehl der Getreidearten, der Erbsen, Bohnen und Linsen und der Kartoffeln ist sehr beträchtlich. Das Weizen- und Roggenmehl enthält 60 bis 66, die Gerste und Linsen 40 bis 50, das Maismehl bis 78, der Reis bis 86 pC., die Kartoffeln (trocken) über 70 pC. Stärkmehl.

Das Fett der Butter und des Fleisches enthalten Kohlenstoff und Wasserstoff sehr nahe in dem Verhältnifs wie das Stärkmehl

und die Zuckerarten, die letzteren unterscheiden sich von dem Fett hauptsächlich nur durch eine gröfsere Menge Sauerstoff; auf dieselbe Menge Kohlenstoff enthält das Fett beinahe zehnmal weniger Sauerstoff; es ist defshalb leicht, durch Hinzurechnung von Sauerstoff eine gegebene Menge Fett in Stärkmehl zu berechnen, und man findet in dieser Weise, dafs 10 Theile Fett 24 Theilen Stärkmehl entsprechen. In ähnlicher Weise kann man durch Abrechnung von Wasser den Milchzucker in Stärkmehl ausdrücken, und mit Hülfe dieser Zurückführung der stickstofffreien Bestandtheile der Nahrungsmittel auf gleiche Werthe Amylon lassen sich jetzt leicht die wichtigsten Nahrungsmittel in Beziehung auf das Verhältnifs an plastischen und den andern stickstofffreien Bestandtheilen mit einander vergleichen.

Gewichtsverhältnifs der plastischen zu den stickstofffreien Bestandtheilen der Nahrungsmittel.

	plastische.		stickstofffr.		
Die Kuhmilch enthält auf	10	:	30	=	8,8 Fett, 10,4 Milchzucker
„ Frauenmilch „ „	10	:	40		
„ Linsen enthalten „	10	:	21		
„ Pferdebohnen enthalten auf	10	:	22		
„ Erbsen enthalten auf	10	:	23		
Das Schaffleisch gemästet auf	10	:	27	=	11,25 Fett
„ Schweinefleisch gemästet auf	10	:	30	=	12,5 „
„ Ochsenfleisch enthält auf	10	:	17	=	7,08 „
„ Hasenfleisch „ „	10	:	2	=	0,83 „
„ Kalbfleisch „ „	10	:	1	=	0,41 „
„ Weizenmehl „ „	10	:	46		
„ Hafermehl „ „	10	:	50		
„ Roggenmehl „ „	10	:	57		
Die Gerste „ „	10	:	57		
Kartoffeln, weifse enthalten auf	10	:	86		
„ blaue „ „	10	:	115		
Der Reis enthält auf	10	:	123		
Das Buchweizenmehl enthält auf	10	:	130.		

Das relative Verhältnifs des plastischen Bestandtheils der Milch zu ihrem Gehalt an Butter und Milchzucker, das Verhältnifs des blutbildenden Stoffes im Fleisch zu dessen Fettgehalt, so wie das des plastischen Bestandtheils der Getreidearten, der Kartoffeln, der Samen der Leguminosen zu ihrem Gehalte an Stärkmehl ist nicht constant; diese Verhältnisse wechseln in der Milch mit der Nahrung, das eigentlich fette Fleisch enthält mehr, was man mageres Fleisch nennt, enthält weniger Fett, und es zeigt der Unterschied in den beiden Kartoffelsorten, wie grofs die Abweichungen in verschiedenen Spielarten derselben Pflanze sind. Man kann diese Zahlen aber als Mittelzahlen betrachten, welche zwischen den äufsersten Grenzen liegen. Als constant kann man annehmen, dafs die Erbsen, Bohnen, Linsen auf 1 Gewichtstheil plastischen Stoff zwischen 2 bis 3 Gewichtstheile stickstofffreie Substanzen, die Getreidearten, der Weizen, Roggen, die Gerste, der Hafer zwischen 5 bis 6, die Kartoffeln zwischen 8 und 11, der Reis und das Buchweizenmehl 12 bis 13 Gewichtstheile an den letzteren Bestandtheilen enthalten; unter allen Nahrungsmitteln ist das magere Fleisch der Thiere verhältnifsmäfsig am reichsten an plastischen Bestandtheilen. Von den andern nicht organischen Bestandtheilen abgesehen, enthalten im getrockneten Zustande z. B. 17 Theile Ochsenfleisch ebensoviel plastische Bestandtheile wie 56 Gewichtstheile Weizenmehl oder wie 67 Roggenmehl, oder 96 Kartoffeln oder 133 Reis.

Bei der Vergleichung dieser Nahrungsmittel hat man zu berücksichtigen, dafs sie im natürlichen Zustande eine gewisse Menge Wasser enthalten, welches mit in Rechnung gebracht werden mufs; 17 Gewichtstheile trocknes Ochsenfleisch, wobei 7,08 Fett, enthalten im natürlichen Zustande 32 Gewichtstheile Wasser; mit diesem Wassergehalte entsprechen 49 Gewichtstheile frisches Fleisch 66 Thln. Weizenmehl (von 15 pC. Wassergehalt).

Es ist einleuchtend, dafs wir durch Mischung dieser Nahrungsmittel eine der Milch oder dem Weizenbrode ähnliche

Zusammensetzung hervorbringen können; durch Zusatz von Speck oder fettem Schweinefleisch zu Erbsen, Linsen oder Bohnen, oder von Kartoffeln zum Ochsenfleisch, von fettem Schinken zum Kalbfleisch, von Reis zum Hammelfleisch vergröſsern wir ihren Gehalt an stickstofffreien Materien. Ganz dasselbe geschieht durch geistige Getränke, welche mit magerem Fleisch und wenig Brod genossen, eine der Milch, mit fettem Fleisch, eine dem Reis oder den Kartoffeln in Beziehung auf das Verhältniſs stickstofffreier und plastischer Bestandtheile ähnliche Mischung geben.

Es bedarf kaum mehr als einer Hindeutung auf diese Verhältnisse, um sogleich zu der Ueberzeugung zu gelangen, daſs der Mensch in der Wahl seiner Speise (wenn ihm seine Verhältnisse eine Wahl gestatten) und ihrer Mischung von einem untrüglichen Instincte geleitet wird, welcher auf einem Naturgesetze beruht.

Dieses Naturgesetz schreibt dem Menschen wie dem Thiere feste, aber nach seiner Lebensweise und seinem körperlichen Zustande wechselnde Verhältnisse von plastischen und stickstofffreien Bestandtheilen in seiner Nahrung vor, welche dem Instinctgesetz und der Natur entgegen durch Zwang und Noth geändert werden können; aber dieſs kann nicht geschehen, ohne die Gesundheit, die körperlichen und geistigen Thätigkeiten des Menschen zu gefährden.

Die Wissenschaft hat den erhabenen Beruf, dieses Naturgesetz zum Bewuſstseyn zu bringen, sie soll zeigen, warum der Mensch und das Thier für seine Lebensfunctionen eine solche Mischung in den Bestandtheilen seiner Nahrung bedarf und welches die Einflüsse sind, welche eine Aenderung in dieser Mischung naturgesetzlich bestimmen.

Die Bekanntschaft mit diesem Gesetz erhebt den Menschen in Beziehung auf eine Hauptverrichtung, die er mit dem Thiere gemein hat, über die vernunftlosen Wesen, und gewährt ihm in der Regelung seiner leiblichen, sein Bestehen und seine Fort-

dauer bedingenden Bedürfnisse einen Schutz, den das Thier nicht bedarf, weil in diesem die Vorschriften des Instinctgesetzes weder durch Sinnenreiz, noch durch einen widerstrebenden verkehrten Willen beherrscht werden.

Die Frage nach den letzten Gründen, worauf dieses Instinctgesetzt beruht, welches Menschen und Thiere nöthigt, neben den plastischen Materien, aus denen sich ihre Organe erzeugen, gewisse stickstofffreie Substanzen zu geniefsen, welche durch ihre Elemente an der Bildung dieser Organe keinen Antheil nehmen, so wie nach der Rolle, welche diese Materien in dem Lebensprocefs spielen, beantwortet sich leicht, wenn wir die Bestandtheile des Körpers mit denen der Nahrung vergleichen, und diese letzteren als die Ursachen oder Bedingungen der Wirkungen betrachten, die sie im lebendigen Leibe hervorbringen.

Ein arbeitendes Pferd verzehrt im Jahr 5475 Pfd. Heu und 1642 Pfd. Hafer *). Ein ausgewachsenes Schwein von 120 Pfd in derselben Zeit 5110 Pfd. Kartoffeln **). Von dieser ganzen ungeheuren Quantität von Nahrung, welche bei dem Schweine über 40mal mehr als sein Körpergewicht beträgt, nimmt der Körper dieser Thiere am Ende des Jahres an Gewicht entweder nicht zu, oder wenn sie schwerer werden, so macht die Zunahme ihres Körpergewichtes einen Bruchtheil von dem Gewichte ihres Futters aus.

In gleicher Weise verhält es sich mit der Speise des Menschen. In einem erwachsenen Menschen, dessen Körperwicht sich am Ende des Jahres nicht bemerklich ändert, ist das Verhältnifs aller seiner Theile und ihrer Zusammensetzung dasselbe wie am Anfang des Jahres. Die ganze Menge von Speise und Trank, die er in 365 Tagen zu sich nahm, ist nicht dazu ver-

---

*) Ann. de Chim. et de Phys. LXXI, 136.

**) Ann. de Chim. et de Phys. Nouvelle série Tom. XIV, p. 443.

wendet worden, um seine Körpermasse zu vermehren, sondern sie hat dazu gedient, um eine Reihe von Wirkungen hervorzubringen.

Die vierzehn Pfund Kartoffeln, welche das Schwein täglich verzehrte, erzeugten in dessen Leib eine gewisse Quantität von mechanischer Kraft, wodurch die Bewegung seines Blutes, seiner Säfte und Glieder vermittelt wurde, ihre Bestandtheile haben dazu gedient, um den Mechanismus im Gange zu erhalten.

Eine ganz ähnliche Wirkung brachten die vierzehn Pfund Heu und 4½ Pfund Hafer, welche das Pferd täglich verzehrte, in seinem Leibe hervor, mit dem Unterschiede jedoch, dafs diese Futtermenge dem Pferde das Vermögen gab, eine gewisse Quantität von mechanischer Kraft nach aufsen hin zu verwenden. Diese Futtermenge erzeugte in seinem Organismus einen Ueberschufs an Kraft, wodurch seine Glieder die Fähigkeit empfingen, ohne seine Gesundheit zu gefährden, eine gewisse Summe von Widerständen zu überwinden, d. h. ein gewisses Maafs von Arbeit zu verrichten.

In dem Leibe des Menschen brachte das Brod, Fleisch und Gemüse eine gleiche Wirkung wie in dem Pferde hervor, aber neben der mechanischen Kraft, welche die Bewegung seiner inneren Organe und seiner Glieder in der Arbeit bedingte, erzeugte die genossene Speise noch eine gewisse Summe von Wirkungen, die sich als Sinnes- oder Geistesthätigkeiten offenbaren.

Wir wissen, dafs bei Enthaltung von Nahrung der Körper des Menschen und aller Thiere in jeder Secunde ihres Lebens an Gewicht abnimmt, dafs die Abnahme oder das Schwinden seiner wichtigsten Organe in einer gegebenen Zeit im Verhältnifs steht zu den durch seine Organe oder Glieder in eben dieser Zeit hervorgebrachten Kraftwirkungen, dafs durch die Speise das Körpergewicht und das Vermögen, neue Kraftwirkungen hervorzubringen, wiederhergestellt wird, dafs im Zustand der Ruhe der Mensch oder das Thier weniger Speise bedarf, wie

im Zustand der Bewegung und Arbeit, und dafs es nicht gleichgültig ist, von welcher Beschaffenheit die Speise sey, welche der Mensch oder das Thier täglich geniefsen mufs, um die Fähigkeit ungeschmälert wieder zu erlangen, den darauf folgenden Tag die nämliche Arbeit wie am vorhergegangenen zu verrichten, oder die nämlichen Wirkungen durch sein Nervensystem hervorzubringen.

Unzählige seit Jahrtausenden gemachte Erfahrungen haben unzweifelhaft festgestellt, dafs die Speisen in Beziehung auf die Erzeugung und Wiederherstellung aller dieser Thätigkeiten höchst ungleich sind, dafs das Weizenbrod das Roggenbrod, dieses die Kartoffeln und den Reis, dafs das Fleisch der Thiere alle übrigen Nahrungsmittel in Hinsicht auf diese Wirkungen übertrifft; sie haben dargethan, dafs ein Pferd mit Kartoffeln ernährt, nicht entfernt die Arbeit verrichten kann, wie bei Heu- und Haferfütterung, und dafs zuletzt die täglich verwendbare Arbeitskraft eines Menschen gemessen werden kann durch die Quantität der plastischen Bestandtheile, die er im Brod und Fleisch geniefst.

Es ist augenscheinlich, die plastischen Bestandtheile der Nahrung sind die nächsten Bedingungen der Krafterzeugung im Organismus und aller seiner sinnlichen und geistigen Thätigkeiten.

Wir verstehen diese Wirkungen, wenn wir beachten, dafs alle Bewegungserscheinungen im Thierorganismus, alle Wirkungen, die er durch sein Gehirn oder seine Glieder hervorbringt, bedingt oder abhängig sind von den geformten Bestandtheilen desselben, dafs die formlosen, wie Wasser und Fett, keine vitalen Eigenschaften besitzen, dafs sie ihren Ort oder ihre Lage durch eine in ihnen selbst wirkende Ursache nicht zu ändern vermögen.

Wenn aber die in dem Körper eines Menschen oder Thieres erzeugbaren Wirkungen, welche durch die Werkzeuge seiner Sinne, durch sein Gehirn, oder durch die Organe der willkührlichen und unwillkührlichen Bewegung vermittelt werden, von der Anzahl oder Masse ihrer geformten Theile abhängig sind,

so ist einleuchtend, dafs die Gröfse oder die Dauer dieser Wirkungen im Verhältnifs stehen mufs zu der Masse der einzelnen Theile, woraus die Organe bestehen, die Wirkungen des Gehirns müssen im Verhältnifs stehen zu der Masse des Gehirns, die mechanischen Wirkungen zu der Masse der Muskelsubstanz.

Mit der Abnahme des mechanischen Apparates der Krafterzeugung und Kraftäufserung, mit dem Schwinden der Substanz der Muskeln und Nerven nimmt die Fähigkeit ab, mit der Erneuerung und Wiederherstellung der geformten Körpertheile in dem Ernährungsprocefs wird die Fähigkeit, die nämlichen Kraftwirkungen zum wiederholten Mal hervorzubringen, wiederhergestellt.

Alle diese geformten, Kräfte äufsernden, Körpertheile stammen von dem Albumin des Blutes, alles Blutalbumin stammt von den plastischen Bestandtheilen der animalischen oder vegetabilischen Nahrung; es ist klar, die plastischen Bestandtheile der Nahrung, welche in letzter Quelle die Pflanze schafft, sind die Bedinger aller Krafterzeugung, aller Kraftäufserungen, aller Wirkungen, welche der thierische Organismus durch seine Sinne oder seine Glieder hervorbringt.

Ein neuer, wundervoller Zusammenhang erschliefst sich dem menschlichen Geiste in diesem Verhältnifs der Abhängigkeit des Thieres von der Pflanze.

Die Pflanzen, welche den Thieren zur Nahrung dienen, sind die Erzeuger der plastischen Nahrungsstoffe und damit die Sammler der Kraft; in der Ruhe und im Schlaf kehrt das Thier in den Zustand der Pflanze zurück, die formlosen Bestandtheile seines Blutes werden zu geformten Theilen seiner Gebilde, und indem diese in formlose oder in unorganische Verbindungen zerfallen, kommt die in ihnen aufgespeicherte Kraft in den mannigfaltigsten Wirkungen zur Verwendung: der galvanischen Säule gleich, deren Eigenthümlichkeiten durch eine gewisse Anordnung

ihrer Elemente bedingt ist, und die sich selbst in neuen magnetischen, electrischen und chemischen Wirkungen verzehrt.

Die Beziehungen der plastischen Bestandtheile der Nahrung zu dem Lebensprocefs im Thiere scheinen somit erklärt zu seyn; indem durch sie das ursprüngliche Gewicht der verbrauchten und ausgetretenen geformten Körpertheile wiederhergestellt wurde, vermittelten sie die Fortdauer aller lebendigen Thätigkeiten.

Ein Pferd, was mit Kartoffeln ernährt und zur Arbeit genöthigt wird, nimmt an Gewicht ab; ohne Arbeit bleibt sein Körpergewicht unverändert; es ist klar, die Arbeit war ein Verbrauch von Körpertheilen und die in der ganzen Menge der verzehrten Kartoffeln vorhandenen plastischen Bestandtheile reichten zu deren Wiedererzeugung nicht hin; es wurde mehr verbraucht, als durch die genossene Nahrung ersetzbar war, daher die Abmagerung und Schwäche.

Das Pferd hingegen, welches zu seiner Nahrung eine reichliche Menge Heu und Hafer empfing, konnte eine gewisse Summe von Arbeit verrichten, ohne dafs den darauf folgenden Tag eine Abnahme an seinem Körpergewicht wahrnehmbar ist; wenn es im Zustande der Ruhe die nämliche Menge Futter empfängt, so wird es schwerer, es nimmt bis zu einer gewissen Grenze an seinem Körpergewicht zu; es ist klar, durch das genossene Futter wurde in dem Leibe des Pferdes eine gewisse Summe von Kraft erzeugt, welche zur Ueberwindung von äufseren Widerständen oder in dem Leibe selbst verwendbar war. Wurde diese Kraft zur Arbeit verbraucht, so blieb sich sein Körpergewicht gleich; wurde sie in dem Organismus zu vitalen Zwecken verwendet, so nahm dieser in allen seinen Theilen an Masse zu.

Es ergiebt sich hieraus, *dafs die Arbeitskraft eines Thieres in einem bestimmten Verhältnifs steht zu dem Ueberschufs an Futter, der im Zustand der Ruhe sein Körpergewicht vermehrt.*

Wenn wir das ewige, unwandelbar feste Naturgesetz nicht falsch interpretiren, so kann das Verhältniſs der plastischen Nahrung, welche der arbeitende Mensch täglich bedarf, nicht geringer seyn, wie das, welches die Natur selbst für die Entwickelung des menschlichen Körpers und für dessen Zunahme in allen seinen Theilen zubereitet, es ist das Verhältniſs, wie wir es in der Frauenmilch finden. Die Nahrung des arbeitenden Menschen sollte demnach auf vier Gewichtstheile der nicht stickstoffhaltigen Substanzen einen Gewichtstheil plastischen Nahrungsstoff enthalten.

Dieſs will natürlich nichts anders sagen, als was man weiſs, seit die Welt und in der Welt die Menschen bestehen, daſs das Individuum nämlich, wenn es das Maaſs von Arbeit verrichten soll, welches es den Bedingungen gemäſs, die in seinem Organismus liegen, verrichten kann, dem Brode eine gewisse Quantität von Fleisch zusetzen muſs, daſs das Verhältniſs der plastischen Bestandtheile in der Nahrung zu den andern, nach der Beschaffenheit seines Körpers zunehmen muſs, wenn er mehr als die mittlere Arbeitskraft verwendet, daſs er im Zustand der Ruhe ein kleineres Verhältniſs an plastischem Nahrungsstoff bedarf.

Es folgt hieraus ferner, daſs dem Kinde, welches die Wohlthat entbehrt, die ihm nöthige Nahrung von seiner Mutter zu empfangen, wenn es mit Kuhmilch ernährt wird, die ein gröſseres Verhältniſs an plastischer Nahrung enthält, daſs dieser Kuhmilch Milchzucker (Zucker), oder seinem Mehlbrei Kuhmilch zugesetzt werden muſs, wie dieſs die Erfahrung längst gelehrt hat, um die gleiche Wirkung wie die Muttermilch in seinem Leibe hervorzubringen.

Es folgt daraus ferner, was ebenfalls alle Welt weiſs, daſs, wenn das Kind, oder der Mensch im jugendlichen Alter, durch äuſsere Verhältnisse genöthigt wird, einen Theil der in seinem Leibe erzeugbaren Kraft nach Auſsen hin in der Arbeit zu verwenden, und dieser Mehrverbrauch an Kraft nicht ersetzt wird

durch angemessene Nahrung, oder nicht ersetzbar ist, weil sein Körper nur ein gewisses Quantum von Speise verdauen kann, so mufs seine körperliche Entwickelung gestört und aufgehalten werden.

Die bewundernswürdigen Versuche von Boussingault zeigen, dafs die Zunahme des Körpergewichtes in der Mästung der Thiere (ähnlich wie der Milchertrag einer Kuh) im Verhältnifs steht zu der Menge an plastischen Bestandtheilen in dem täglich verzehrten Futter. Diese Versuche wurden mehrere Monate lang mit Schweinen angestellt, welche in vorzüglichem Grade die Fähigkeit besitzen, die Bestandtheile der Nahrung in Theile ihres Leibes umzuwandeln. Ein Schwein wurde ausschliefslich mit Kartoffeln ernährt, durch welche Nahrung es an Gewicht nicht zunahm; es war aber eine Zunahme bemerklich, wenn das Thier Kartoffeln, Buttermilch, Molken und Abfälle aus der Haushaltung erhielt, die stärkste Zunahme fand statt bei Darreichung von Mastfutter, welches täglich aus Kartoffeln (9,74 Pfd.), gemahlenem Korn (0,90 Pfd.), Roggenmehl (0,64 Pfd.), Erbsen (0,68 Pfd.) und Buttermilch, Molken und Abfällen (0,92 Pfd.) bestand.

Die Berechnung ergiebt, dafs das Schwein in diesen drei Zuständen folgende Mischungsverhältnisse in seinem Futter empfangen hatte *).

Verhältnifs der plastischen Bestandtheile zu den stickstoffreien, letztere in Stärkmehl ausgedrückt.

Das Schwein erhielt :

	plast. Bestandtheile	stickstoffreie
in der Kartoffelnahrung auf	10	87
„ „ gem. Nahrung „	10	71
„ dem Mastfutter „	10	55.

*) Ann. de Chim. et de Phys. N. S. T. XIV, p. 419.

Man bemerkt leicht, dafs diese letztere Mischung ein ähnliches Verhältnifs von plastischen und stickstofffreien Bestandtheilen enthält, wie die Körnerfrüchte.

Die deutsche Landwirthschaft ist durch die Erfahrung auf ein sehr einfaches Verfahren geführt worden, die Kartoffeln in ein dem obigen und den Körnerfrüchten in ihrer Mischung ganz gleiches Mastfutter zu verwandeln. Dieses Verfahren ist die Grundlage des deutschen landwirthschaftlichen Betriebes; es besteht darin, dafs man die stickstofffreien Bestandtheile der Kartoffeln auf einem rein chemischen Wege ganz oder zum gröfsten Theil hinwegnimmt, und dafs man den Rückstand der Kartoffeln, welcher alle plastischen Bestandtheile derselben enthält, zur Mästung verwendet. Dieses Verfahren besteht darin, dafs die Kartoffeln gequellt und in Gestalt eines dünnen Breies mit Gerstenmalz in Berührung gebracht werden, durch dessen Wirkung das Stärkmehl der Kartoffeln in Zucker übergeführt wird. Man versetzt alsdann durch Bierhefe die Kartoffelmaische in Gährung und zerstört in dieser Weise allen vorhandenen Zucker. Durch Destillation der gegohrenen Maische erhält man das Stärkmehl der Kartoffeln in der Form von Branntwein und in dem Rückstande (der sog. Kartoffelschlempe) das geschätzteste Mastfutter.

Die im Auslande verbreitete Meinung, dafs der deutsche Landwirth Branntweinbrenner ist, des Branntweins wegen, ist ganz irrig; er brennt Branntwein, um das ihm unentbehrliche Mastfutter auf die ökonomischste Weise zu gewinnen.

Diefs Verfahren der Concentration der plastischen, für die Blut- und Fleischerzeugung bestimmten Nahrungsstoffe, reiht sich den zahlreichen Fällen an, in denen die Experimentirkunst der Theorie vorangeeilt ist. Zuerst hatte man in der That nur die Branntweingewinnung im Auge, dann hat man die Rückstände verwerthen wollen, und zuletzt hat man gefunden, dafs durch den Maisch- und Gährungsprocefs deren Fähigkeit als Mastfutter zu dienen, zunimmt. Für die Verbreitung dieser Art

von Wahrheiten sind die Noth und das Bedürfnifs Lehrer, deren Einflufs und Ueberzeugungskraft mächtiger ist, als alle Wissenschaft.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich auf eine zweifellose Weise die Bedeutung der plastischen Nahrungsmittel; indem sie zu Elementen des lebendigen Leibes werden, bedingen sie die Fortdauer aller Lebenserscheinungen.

(Die Fortsetzung folgt im nächsten Hefte.)

Ueber eine neue Darstellungsmethode des wolframsauren Wolframoxyd-Natrons;

von *Henry Wright.*

Diese Verbindung, so interessant durch ihre chemischen wie durch ihre physikalischen Eigenschaften, wurde von dem Prof. Wöhler im J. 1824 entdeckt *), und ist, wie ich glaube, nie auf einem anderen Wege dargestellt, als auf dem, welchen er ursprünglich angewandt hatte, nämlich durch Erhitzen von saurem wolframsaurem Natron in trocknem Wasserstoffgas.

Er hat mich mit dem Vorschlage beehrt, noch andere Versuche anzustellen mit demselben Salze und mit anderen reducirend wirkenden Substanzen, und diese Versuche sind mir vollkommen geglückt. Es hat sich gezeigt, dafs diese Verbindung auch durch Einwirkung von Phosphor, Zink und Zinn auf das erhitzte wolframsaure Salz hervorgebracht wird. Unter allen wirkt das Zinn am besten und ist das zweckmäfsigste Material zu einer sehr leichten Darstellung dieses schönen Körpers.

---

*) Poggendorff's Annalen II, 350.

Man nimmt hierzu das krystallisirte, wasserfrei gemachte zweifach-wolframsaure Natron, oder auch das Salz, welches man erhält, wenn man Wolframsäure und kohlensaures Natron im Verhältniſs von 2 Aeq. zu 1 Aeq. (= 7 : 3) zusammenschmilzt und in der schmelzenden Masse noch so viel Wolframsäure auflöst, als sie aufzulösen vermag. Dieſs kann über der groſsen Spirituslampe in einem Porcellantiegel geschehen. Ein hessischer Tiegel würde zu viel von dem Salz einsaugen. In die schmelzende Masse trägt man nun Zinn in einzelnen kleinen Stücken ein. Die Bildung der Würfel an der Oberfläche des schmelzenden Zinns ist sogleich zu erkennen, man sieht wie sie wachsen und bald die ganze Masse erfüllen. Diese ganze Krystallisationserscheinung ist um so wunderbarer, als die Würfel selbst bei dieser Temperatur durchaus nicht schmelzbar sind und als die gröſsten, wie mir schien, nicht in unmittelbarer Berührung mit dem Zinn entstehen, wie es denn auch wenige Substanzen geben mag, die, aus so kleinen Massen entstehend, so verhältniſsmäſsig groſse Krystalle bilden. Zum guten Gelingen der Operation und zur Erhaltung schöner und groſser Krystalle ist es nothwendig, daſs man eine nur eben zum Schmelzen des Salzes hinreichende Hitze anwendet und daſs man den Proceſs nur ganz kurze Zeit dauern läſst. Bei den Versuchen, die ich mit Anwendung stärkerer Hitze durch Kohlenfeuer und unter mehrstündiger Dauer anstellte, bekam ich viel weniger günstige Resultate, da das überflüssige Zinn unter solchen Umständen auf die anfangs gebildeten Würfel verändernd einzuwirken scheint. Auf diese Weise erhielt ich sie zuweilen nicht von gelbem, sondern von purpurfarbenem Metallglanz. — Sehr gut gelang indessen einmal die Operation, als ich das geriebene zweifach-saure Salz mit ungefähr $\frac{1}{16}$ seines Gewichts an Zinnfeilspähnen vermischte und das Gemenge in einem Glase, welches mit Sand umgeben in einem Tiegel stand, bis zum Erweichen des Glases erhitzte.

Nach dem Erkalten hat man eine mit einer Menge goldfarbener Würfel erfüllte Masse. Zur Isolirung der Krystalle digerirt man sie abwechselnd mit concentrirter Kalilauge und Chlorwasserstoffsäure, wäscht sie zuletzt mit Wasser ab und läfst sie trocknen. War geschmolzenes Zinn im Ueberschufs geblieben, so findet man es in der Regel mit auf- und eingewachsenen Würfeln besetzt. Ich habe sie auf diese Weise mit ihrem vollkommenen goldgelben Metallglanz in sehr scharfen Krystallen und bis zur Gröfse von Stecknadelköpfen erhalten. Die Flächen der gröfsern sind nicht ganz eben, sondern, wie z. B. beim krystallisirten Wismuth, mit treppenartigen Vertiefungen versehen.

Ihr spec. Gewicht fand ich = 6,617.

Sie sind vollkommene Leiter für den electrischen Strom. Berührt man sie unter verdünnter Schwefelsäure mit Zink, so entwickelt sich an ihrer Oberfläche Wasserstoffgas. Berührt man sie in einer Kupferlösung mit Zink, so verkupfern sie sich.

Zum Ueberflufs habe ich auch die Analyse der so dargestellten Würfel gemacht, indem ich sie durch Erhitzen mit Schwefel zersetzte, und die Masse nachher durch Königswasser oxydirte.

1,848 Grm. gaben 1,729 Wolframsäure oder 93,55 pC.

1,065 „ „ 0,997 „ „ 93,61 „

Nach der Formel $\ddot{W}\dddot{W} + \dot{Na}\dddot{W}$ mufs man 93,8 pC. erhalten.

Beobachtungen über das Telluräthyl;

von *J. W. Mallet.*

In seiner Notiz über das Telluräthyl *) gibt Prof. Wöhler an, dafs es von warmer Salpetersäure unter Entwickelung von

*) Diese Annalen XXXV, 112.

Stickoxydgas aufgelöst, und dafs aus dieser Auflösung durch Chlorwasserstoffsäure ein farbloses schweres Liquidum in ölförmigen Tropfen ausgeschieden werde. Was dieser Körper ist, sey nicht untersucht.

Aufgefordert von Prof. Wöhler habe ich in seinem Laboratorium eine Untersuchung über diesen Gegenstand vorgenommen, aus der, wie ich denke, mit Entschiedenheit das merkwürdige Resultat hervorgegangen ist, dafs sich das Telluräthyl wie ein organisches Radical verhält. Ich bedaure es, dafs die Beschränktheit der Zeit und des Materials, die mir zu Gebote standen, nicht gestatteten, diesen Gegenstand erschöpfend zu studiren.

Das Telluräthyl stellte ich nach der von Wöhler angegebenen Methode dar, nämlich durch Destillation einer concentrirten Auflösung von äthyloxydschwefelsaurem Baryt mit Tellurkalium. In Betreff seiner Eigenschaften habe ich nur hinzuzufügen, dafs sein Gas eine intensiv gelbe Farbe hat.

Bei einem Versuche, ein Tellurmercaptan, $C_4\ H_6\ Te_2$, darzustellen, dadurch, dafs in einem vorher mit Wasserstoffgas gefüllten Kolben ein Gemenge von Tellurkalium und äthyloxydschwefelsaurem Baryt in Wasser gelöst, mit Tellurwasserstoffgas gesättigt, und dann der Destillation unterworfen wurde, erhielt ich anfangs nur Einfach-Telluräthyl. Als aber die Destillation mit Anwendung stärkerer Hitze fortgesetzt wurde, ging mit dem Wasser ein anderes Liquidum über, verschieden von jenem durch augenscheinlich gröfsere Schwere, weit höheren Siedepunct und eine so intensiv rothe Farbe, dafs es selbst in kleinen Massen, wie Brom, schwarz und undurchsichtig aussah. Dieser Körper, ebenfalls ausgezeichnet durch einen höchst widerwärtigen Geruch, ist offenbar Zweifach-Telluräthyl, $C_4\ H_5\ Te_2$.

Durch die Analyse fand ich darin 79,31 pC. Tellur, während die theoretische Zahl 81,53 ist. Die Differenz rührt ohne Zweifel von beigemischtem Einfach-Telluräthyl her.

Ich untersuchte nun zunächst das Product von der Einwirkung der Salpetersäure auf Einfach-Telluräthyl. Wird diese Auflösung bei gelinder Wärme zur Trockne verdunstet, so bleibt eine weifse, krystallinische, in Wasser wieder vollkommen lösliche Masse zurück, die beim Erhitzen für sich wie Schiefspulver abbrennt. Sie ist das salpetersaure Salz von einer Base, deren Radical das Telluräthyl ist, sie mufs, wie aus ihrem ganzen Verhalten und den weiter unten anzuführenden Thatsachen hervorgeht, nach der Formel $C_4 H_5 Te O + N O_5$ zusammengesetzt seyn. Alkalien bewirken in der Lösung dieses Salzes keinen Niederschlag, weil seine Base, das Telluräthyloxyd, in Wasser löslich ist. Schweflige Säure dagegen reducirt sogleich das Radical, sie scheidet Telluräthyl in dunkelrothen Tropfen ab. Durch Schwefelwasserstoff entsteht in der Lösung dieses Salzes ein orangefarbener, beim Erhitzen der Flüssigkeit zu schweren, schwarzen Tropfen schmelzender Niederschlag, der ohne Zweifel die Schwefelverbindung des Telluräthyls $= C_4 H_5 Te S$ ist.

Diese Vermuthungen würden sehr unsicher geblieben seyn, wenn sie nicht durch die Existenz und Analyse der correspondirenden Chlorverbindung, und durch die Darstellung des basischen Oxyds in isolirter Form ihre Bestätigung erhalten hätten.

Das Telluräthylchlorür, $C_4 H_5 Te Cl$, ist der Körper, der bei Zumischung von Chlorwasserstoffsäure zu der Auflösung des Telluräthyls in Salpetersäure als ein farbloses Oel abgeschieden wird. Im ersten Augenblick wird die Flüssigkeit milchweifs, bald aber sammelt sich die Verbindung in grofsen, im Wasser untersinkenden, klaren Tropfen an. Sie hat einen unangenehmen Geruch, und ist ohne Veränderung destillirbar, aber ihr Siedepunkt scheint sehr hoch zu seyn, denn mit Wasser destillirt geht sie nur sehr langsam über.

Zur Analyse wurde sie durch längeres Erwärmen getrocknet, bis zur völligen Zerstörung in Königswasser aufgelöst, aus der Lösung durch längeres Erwärmen und Abdampfen alles freie

Chlor ausgetrieben, und das Tellur durch schweflige Säure gefällt. Zur Bestimmung des Chlorgehalts wurde die Verbindung vorsichtig in warmer Salpetersäure gelöst, und das Chlor durch Silber gefällt.

1,007 Grm. Substanz gaben 0,509 Grm. Tellur.

0,761 Grm. gaben 0,206 Grm. Chlor.

Oder in 100 Theilen:

	gefunden	berechnet nach $C_4 H_5 Te Cl$
Tellur	50,55	49,81
Chlor	27,07	27,63.

Wenn dieser Körper das Telluräthyl wirklich als Radical mit Chlor verbunden enthielt, so mufste es möglich seyn, letzteres gegen Sauerstoff auszuwechseln und so auf diesem Wege das entsprechende Oxyd isolirt darzustellen. Diefs hat sich vollkommen bestätigt. Ich brachte zu dem unter Wasser befindlichen Chlorür frisch gefälltes Silberoxyd, welches sogleich unter freiwillig eintretender Erwärmung darauf einwirkte und sich in Chlorsilber verwandelte. Nach längerer vollständiger Berührung wurde letzteres abfiltrirt. Die ablaufende Flüssigkeit war eine Lösung von Telluräthyloxyd in Wasser, frei von Silber und von Chlor. Beim Verdunsten in gelinder Wärme blieb das Telluräthyloxyd als eine farblose, sehr krystallinische Masse zurück, die bei Anwendung gröfserer Mengen ohne Zweifel in ausgebildeten Krystallen erhalten werden könnte.

Seine Lösung in Wasser reagirt auf Curcuma alkalisch. Beim Erhitzen in einer Röhre wird es zerstört unter Abscheidung von metallischem Tellur und Bildung eines sehr übelriechenden Oels. An der Luft erhitzt verbrennt es mit blauer Tellurflamme. Schweflige Säure reducirt aus seiner Lösung Telluräthyl in rothen Tropfen; Salzsäure fällt daraus Telluräthylchlorür in farblosen Tropfen.

Das Telluräthyloxyd entsteht auch durch unmittelbare Oxydation des Telluräthyls an der Luft, namentlich wenn es in

Alkohol gelöst ist; allein es geschieht dies zu langsam, als dafs man es zweckmäfsig so bereiten könnte. Ferner erhält man es als schwefelsaures Salz durch Behandlung des Tellur-äthyls mit Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure.

Die Auflösung des Tellurätbyloxyds gibt mit Platinchlorid einen gelben, mit Quecksilberchlorid einen weifsen Niederschlag.

Ein sehr merkwürdiges Verhalten zeigt das Telluräthyloxyd zu Chlorammonium. Werden beide in nicht zu verdünnter Auflösung mit einander vermischt, so wird, namentlich beim Erwärmen, Ammoniak frei, und nach kurzer Zeit scheidet sich ein Salz in kleinen sternförmig gruppirten Krystallen ab, welche, wie eine nähere Betrachtung zeigte, sechsseitige rhombische Prismen sind, genau von der Form und den Winkeln des Gypses. In heifsem Wasser ist dieses Salz leichter löslich und krystallisirt beim Erkalten wieder unverändert heraus.

0,550 Grm. von diesem Salz gaben 0,147 Tellur und 0,085 Chlor, oder in 100 Theilen:

Tellur	26,73
Chlor	15,45.

Diese Zahlen stimmen mit Wahrscheinlichkeit nur mit der Formel $C_4\ H_5\ Te\ Gl + 2\ NH_4\ Gl$, und mit der Annahme, dafs bei der Zersetzung mit dem Silbersalze nur ⅓ des Chlorgehalts ausgeschieden worden sey. Unter dieser Voraussetzung müfsten

Tellur	27,26
Chlor	15,05

erhalten werden. Ob diefs sich wirklich so verhält und welche andere Verbindung dann hierbei entsteht, mufs ich leider unausgemacht lassen, da bei einem Versuche, den Vorgang näher zu studiren, mein ganzer Vorrath an Telluräthyl durch einen unglücklichen Zufall verloren ging.

Beobachtungen über den Kalk und über zwei neue Verbindungen desselben mit Eisenoxyd und mit Chromoxyd;

von *J. Pelouze* *).

Das erste Anzeichen der neuen Verbindungen, deren Beschreibung der hauptsächliche Zweck dieser Mittheilung ist, beruhte auf Zufall. Ich untersuchte ein erdiges Eisenerz, welches eine beträchtliche Menge Kalk enthielt; ich hatte eine Auflösung desselben in Salzsäure bereitet und dieselbe mit Aetzkali versetzt; ich hatte einen gelblich-weifsen Niederschlag erhalten, welcher anfangs nichts Besonderes zeigte, aber nach einigen Stunden vollkommen weifs wurde und dann bei längerem Verweilen an der Luft eine rothe Farbe annahm. Dieses Verhalten nahm meine Aufmerksamkeit in Anspruch, und nach einigen unfruchtbaren Versuchen, die Ursache des so eben besprochenen Verhaltens zu entdecken, erkannte ich endlich, dafs man es einer wirklichen Verbindung von Kalk und Eisenoxyd zuzuschreiben habe, deren Existenz bisher der Kenntnifs der Chemiker entgangen war. Ich konnte diese Verbindung nach Belieben hervorbringen, indem ich Mischungen von Kalk- und Eisenoxydsalzen nach gewissen atomistischen Verhältnissen geradezu durch eine Lösung von Aetzkali fällte.

Löst man eine Gewichtsmenge Eisenchlorid, welche 1 Aequivalent entspricht, in Wasser auf, und setzt 4 Aequivalente Chlorcalcium zu, so entsteht auf Zusatz von überschüssigem Kali ein chamois-farbiger Niederschlag, welcher nach einigen Stunden vollkommen weifs wird und sich in diesem Zustand unbestimmte Zeit hindurch erhält, falls man ihn der Einwirkung der Luft

---

*) Compt. rend. XXXIII, 53.

entzieht. Der Niederschlag, welcher auf die entgegengesetzte Weise — indem man das Gemenge von Kalk- und Eisenoxydsalz zu überschüssigem Kali setzt — entsteht, zeigt dieselbe Farbe und wird gleichfalls nach einiger Zeit weifs. Wird dieser Niederschlag mit ausgekochtem Wasser und dann mit Wasser, welches Zucker gelöst enthält, gewaschen, so giebt er nur Kali ab, und in dem Waschwasser bringt oxalsaures Ammoniak nur eine unwägbare Trübung hervor. Aber wenn der Niederschlag statt in der angegebenen Weise so dargestellt wurde, dafs die Lösung mehr als 4 Aequivalente Kalksalz auf 1 Aequivalent Eisenoxydsalz enthielt, so entzieht ihm zuckerhaltiges Wasser sehr erhebliche Mengen Kalk. Dieser Umstand erklärt sich durch die Zusammensetzung der neuen Verbindung, welche auf 1 Aequivalent Eisenoxyd 4 Aequivalente Kalk enthält.

Die Erscheinungen von Färbung und Entfärbung, welche diese Verbindung im Augenblick ihrer Bildung zeigt, erklären sich leicht. Ein, wenn auch sehr kleiner, Theil Eisenoxydhydrat schlägt sich nieder, ohne mit dem Kalk verbunden zu seyn; daher die Chamoisfarbe, welche die Verbindung zeigt und welche verschwindet, wenn später eine vollständige Verbindung der beiden Basen eintritt. Was die ziegelrothe Farbe betrifft, welche die Verbindung in Berührung mit der Luft annimmt, so beruht dieselbe auf der Einwirkung der Kohlensäure, welche sich mit dem Kalk verbindet und das Eisenoxyd abscheidet; auch findet man, dafs nach hinlänglicher Einwirkung der Luft aller Kalk zu kohlensaurem geworden ist.

Der Eisenoxyd-Kalk ist ein leichtes amorphes Pulver von vollkommen weifser Farbe, obgleich er 42 pC. Eisenoxyd enthält; er ist unlöslich in reinem und in zuckerhaltigem Wasser; bei dem Kochen mit Wasser, welches Kohlensäure oder ein lösliches kohlensaures Salz enthält, zersetzt er sich unter ziegelrother Färbung, das Eisenoxyd wird frei und mengt sich dem in kohlensaures Salz verwandelten Kalk bei. Der Eisenoxyd-Kalk

kann mit Aetzkali gekocht werden, ohne dafs er eine Veränderung erleidet, wie man daraus ersieht, dafs er dabei vollkommen weifs bleibt. Alle Säuren, selbst die schwächsten, zersetzen den Eisenoxyd-Kalk und vereinigen sich mit seinen beiden Bestandtheilen.

Die Zusammensetzung des Eisenoxyd-Kalks läfst sich auf mehrerlei Art feststellen. Löst man ihn in Salzsäure, so erhält man eine gelbe Lösung, aus welcher durch Ammoniak alles Eisen als Eisenoxydhydrat ausgefällt wird, welches man glüht; die filtrirte Flüssigkeit, mit dem Waschwasser vereinigt, giebt mit oxalsaurem Ammoniak einen Niederschlag von oxalsaurem Kalk, welchen man in schwefelsauren verwandelt. Die Analyse von Eisenoxyd-Kalk, welcher mit überschüssigem Kalksalz dargestellt und gewaschen war, ergab so stets auf 1 Aequivalent Eisenoxyd 4 Aequivalente Kalk. Es ist wahrscheinlich, dafs die Verbindung auch Wasser chemisch gebunden enthält, aber da es so zu sagen unmöglich ist, sie ohne theilweise Zersetzung vollständig zu trocknen, so begnügte ich mich, das Verhältnifs der beiden darin enthaltenen Oxyde zu bestimmen.

Andererseits erhält man durch Fällen einer Lösung, welche auf 1 Aequivalent Eisenchlorid 4 Aequivalente Chlorcalcium enthält, einen Niederschlag, welcher nach einigen Stunden vollkommen weifs wird, während der Niederschlag aus einer Lösung, welche auf 1 Aequivalent Eisenoxyd 3, $3\frac{1}{2}$ oder $3\frac{3}{4}$ Aequivalente Chlorcalcium enthält, gefärbt bleibt, wenn man ihn selbst mehrere Monate hindurch sich selbst überläfst. Diese letztere Beobachtung reichte schon für sich allein hin, um zu zeigen, dafs der Eisenoxyd-Kalk, als wasserfrei betrachtet, nach der Formel Fe_2O_3, 4 CaO zusammengesetzt ist, was folgender procentischer Zusammensetzung entspricht:

Fe_2O_3	1000	41,66
4 CaO	1400	58,34
		100,00.

Abgesehen von seiner großen Unbeständigkeit ist der Eisenoxyd-Kalk dadurch bemerkenswerth, dafs er eine fast schneeweifse Farbe besitzt, obgleich er fast zur Hälfte aus Eisenoxyd besteht.

Ich habe schon angegeben, dafs der Eisenoxyd-Kalk, welcher durch Fällung einer Mischung von 1 Aequivalent Eisenchlorid und 4 Aequivalenten Chlorcalcium dargestellt wird, erst einige Stunden nach seiner Fällung vollkommen weifs wird. Ich füge hinzu, dafs man ihn schon in wenigen Minuten so erhalten kann, indem man den Niederschlag mit der Flüssigkeit gemengt zum Kochen erhitzt.

Enthielt endlich die Mischung mehr als 4 Aequivalente Kalksalz, so ist der Eisenoxyd-Kalk in dem Augenblick, wo er gefällt wird, vollkommen weifs, aber dann enthält er überschüssigen Kalk beigemengt.

Kalk und Chromoxyd.

Ich suchte, das in der vorhergehenden Verbindung enthaltene Eisenoxyd durch andere Oxyde von ähnlicher Zusammensetzung zu ersetzen, und es gelang mir mit mehreren unter ihnen, namentlich mit dem Chromoxyd.

Setzt man einen Ueberschufs von Aetzkali zu einer Lösung, welche auf 1 Aequivalent Chromalaun 2, 3, 4 u. s. w. Aequivalente Chlorcalcium enthält, so bildet sich ein grüner Niederschlag, und die überstehende Flüssigkeit ist farblos. Da das reine Chromoxydhydrat in einer kalten Kalilösung sich mit grüner Farbe löst, so liefs mich schon dieser Versuch die Bildung einer Verbindung von Kalk und Chromoxyd vermuthen.

Die Niederschläge, welche auf 1 Aequivalent Chromoxyd mehr als 2 Aequivalente Kalk enthalten, geben den Ueberschufs von Kalk an zuckerhaltiges Wasser ab, so dafs die Verbindung Cr_2O_3, 2 CaO entsteht.

Dieselbe Verbindung bildet sich in noch einfacherer Weise, wenn man Ammoniak an der Stelle von Kali anwendet, aber hier bleibt der überschüssige Kalk, statt sich niederzuschlagen, in Lösung. Der wohlausgewaschene Niederschlag giebt bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure und dann mit Weingeist einen weifsen Niederschlag von schwefelsaurem Kalk, während aus der Flüssigkeit und dem Waschwasser auf Zusatz von Ammoniak Chromoxyd niedergeschlagen wird.

Mehrere Analysen ergaben für die gewaschene Verbindung die Formel Cr_2O_3, 2 CaO, welcher folgende procentische Zusammensetzung entspricht :

Cr_2O_3	957	57,75
2 CaO	700	42,25
		100,00.

Der Chromoxyd-Kalk bildet einen grünen, schwach gallertartigen Niederschlag, ist ohne bemerkbaren Geschmack, in reinem Wasser, in Ammoniak und in Kali unlöslich; er wird viel langsamer und schwieriger als der Eisenoxyd-Kalk durch freie Kohlensäure und durch kohlensaure Salze zersetzt, er kann übrigens auch nicht ohne Zersetzung getrocknet werden.

Bei dem Erhitzen an der Luft verwandelt er sich allmälig in chromsauren Kalk; die folgende Gleichung verdeutlicht diese Reaction :

$$Cr_2O_3,\ 2\ CaO + 3\ O = 2\ (CrO_3,\ CaO).$$

Die Absorption des Sauerstoffs geht bei wenig erhöhter Temperatur, weit unter der Rothglühhitze, vor sich. Ich habe diese Thatsache mehrmals constatirt, indem ich Chromoxyd-Kalk in einem Oelbad erhitzte. Die Umwandlung wird dadurch bemerklich, dafs die Verbindung nachher bei Behandlung mit Salzsäure Chlor entwickelt, wie es die chromsauren Salze thun.

Wird der Chromoxyd-Kalk in einer offenen Röhre über einer Spirituslampe erhitzt, so bildet sich gleichfalls chromsaurer

Kalk; aber der gröſste Theil des Chromoxyd-Kalks scheidet sich als ein grünes Pulver von krystallinischem Ansehen ab.

Die Bildung dieser Verbindung von Chromoxyd und von Kalk unter den angeführten Umständen zeigt deutlich, daſs man bei einer Analyse ungenaue Resultate erhalten würde, wollte man das Chromoxyd bei Gegenwart von Kalksalzen in der Hitze oder in der Kälte durch ein Alkali ausfällen.

Ich sagte, daſs die Verbindung von Chromoxyd und Kalk in einer kalten Kalilösung unlöslich sey; aber wenn der Gehalt an Kalk weniger als 2 Aequivalente auf 1 Aequivalent Chromoxyd beträgt, so löst das Kali nicht allein das Chromoxyd, sondern auch den Kalk auf; auch erhält man mittelst Kali Niederschläge, welche in einem Ueberschuſs dieses Fällungsmittels löslich sind, wenn man eine Lösung von 20 Theilen Chromalaun und 1 Theil Marmor in Salzsäure, oder eine Lösung von 10 Theilen Chromalaun und 1 Theil Marmor fällt.

Daſs eine Mischung von Chromalaun und stark überschüssigem Chlorcalcium vollständig gefällt wird, erklärt sich bei genauerer Untersuchung vollständig; die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit enthält nur unwägbare Spuren von Kalk; aus den Kalksalzen wird nämlich durch überschüssiges Kali der ganze Kalkgehalt ausgefällt, und dieser Kalk mischt sich bei dem eben besprochenen Versuch dem Chromoxyd-Kalk einfach bei.

Diese Unlöslichkeit des Kalks in alkalischen Flüssigkeiten ist bemerkenswerth genug, um die Aufmerksamkeit der Chemiker darauf zu lenken.

Läſst man 1 Theil Aetzkali oder Aetznatron mit 100 Theilen Wasser und einem noch so groſsen Ueberschuſs an Kalk, 10 Theilen z. B., kochen, so enthält die heiſs oder kalt filtrirte Flüssigkeit nicht mehr als ein Fünfzigtausendtel Kalk. Wiewohl die Wage nicht leicht dazu dienen kann, so ungemein geringe Mengen Kalk zu bestimmen, so ist es doch gewiſs, daſs die vorhergehende Zahl eher zu groſs als zu klein ist, denn auf

Zusatz von oxalsaurem Ammoniak zu einer Lösung von 1 Theil Kalk in 50000 Theilen Wasser entsteht ein merklich beträchtlicherer Niederschlag, als in dem vorhergehenden Fall.

Es geht aus diesem Versuche hervor, daſs das Kali und das Natron weder im festen Zustand noch selbst in sehr verdünnter Lösung je kalkhaltig seyn können, selbst wenn diese Alkalien mittelst eines noch so groſsen Ueberschusses an Kalk und mit sehr kalkhaltigem Wasser bereitet würden.

Wie ich nach den so eben angezeigten Beobachtungen erwarten konnte, bringt eine vollkommen kohlensäurefreie Lösung von Kali oder Natron in, selbst sehr verdünntem, Kalkwasser einen reichlichen Niederschlag hervor. Dieser Niederschlag, welcher dem durch Kohlensäure hervorgebrachten dem Ansehen nach sehr ähnlich ist, scheint nur Kalk zu seyn; seine Bildung beruht auf seiner Unlöslichkeit in alkalischer Flüssigkeit.

Aus dieser Unlöslichkeit folgt, daſs bei dem Zusatz von Kalkwasser zu der Flüssigkeit, welche durch Einwirkung von gelöschtem Kalk auf kohlensaures Kali oder Natron erhalten wird (welcher Zusatz den Grad des Aetzendseins der Alkalien kennen lehren soll), stets ein weiſser Niederschlag sich bilden muſs, so daſs die äuſserste Grenze der Darstellung von Aetzkali oder Aetznatron keineswegs, wie angegeben wurde, durch die Abwesenheit jedes Niederschlags angezeigt werden kann, und daſs zu ihrer Erkennung andere Reactionen zu Hülfe gezogen werden müssen.

Ich habe gesucht, ob das Ammoniak mit dem Kali und dem Natron die Eigenschaft theile, den Kalk unlöslich zu machen. Da das Ammoniak bei analytischen Arbeiten häufig angewendet wird und es im Zustand als kohlensaures Salz gewisse Nachtheile hat, so war es von Nutzen, festzustellen, ob der gelöschte Kalk ihm die Kohlensäure entzieht, ohne selbst in Lösung überzugehen.

Schüttelt man Kalkhydrat mit Ammoniakflüssigkeit, welcher

kohlensaures Ammoniak zugesetzt ist, so wird die Kohlensäure vollständig als unlösliches kohlensaures Salz ausgeschieden, aber ein Theil des Kalks bleibt in dem Ammoniak gelöst.

Ich führe dieses Verhalten an, weil es bei der chemischen Analyse Fälle giebt, wo das Ammoniak von Kohlensäure befreit seyn mufs, während ein kleiner Gehalt an Kalk nicht nachtheilig ist.

Kalk und Thonerde.

Der Kalk vereinigt sich mit der Thonerde unter denselben Umständen, wie mit den Oxyden des Eisens und des Chroms.

Löst man 2 Theile Alaun in Wasser und setzt eine wässerige Lösung von 10 Theilen reinen Aetzkalis zu, so bildet sich auf Zusatz von Chlorcalcium ein weifser gallertartiger Niederschlag von Thonerde-Kalk, welcher alle Thonerde in sich enthält.

Wie alkalisch auch die Flüssigkeit seyn mag, so enthält sie keine Thonerde; erst bei dem Erhitzen tritt diese wieder auf.

Kalk und Phosphorsäure.

Auf Zusatz von Chlorcalcium zu einer Mischung von phosphorsaurem Natron und Aetzkali wird die Phosphorsäure ganz vollständig ausgefällt.

Kalk und Kieselsäure.

Der Kalk vereinigt sich mit der Kieselsäure zu einem weifsen unlöslichen Niederschlag, wenn man Chlorcalcium zu einer Mischung von kieselsaurem Kali mit überschüssigem Aetzkali setzt. Die Lösung enthält dann keine Kieselerde mehr; denn nach dem Sättigen mit einer Säure und Abdampfen zur Trockne ist der Rückstand in Wasser vollständig löslich.

Kalk, Thonerde und Kieselsäure.

Setzt man Chlorcalcium zu einer Lösung von Alaun und kieselsaurem Alkali, welche überschüssiges Aetzkali enthält, so

bildet sich ein reichlicher Niederschlag, welcher Kieselsäure, Thonerde und Kalk enthält; die überstehende Flüssigkeit giebt nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure auf Zusatz von Ammoniak keinen Niederschlag, und enthält somit keine Thonerde. Wird sie mit einem Ueberschufs von Säure zur Trockne abgedampft und bei 200° getrocknet, so löst sich der Rückstand in säurehaltigem Wasser vollständig auf, was beweist, dafs diese Flüssigkeit auch keine Kieselsäure enthält.

Es schlägt sich also in dem eben angeführten Versuch eine Substanz nieder, welche dieselben Bestandtheile enthält, wie der kalkhaltige Feldspath.

Da die Bildung des kalkhaltigen Feldspaths auf nassem Wege noch nie untersucht wurde, und sie von dem geologischen Gesichtspunkte aus betrachtet vieles Interesse bieten kann, so will ich die Untersuchung dieser Substanz fortsetzen und zu bestimmen suchen, ob sie, wie man vermuthen kann, mit dem Feldspath wirklich identisch ist.

Ueber eine neue Quelle für die Darstellung der Caprinsäure und über einige ihrer Salze;

von *T. H. Rowney*,

Assistent am Laboratorium des Dr. Anderson in Edinburgh.

(Aus Edinburgh philosophical transactions, Vol. XX, part 2 mitgetheilt.)

Chevreul und Lerch *) fanden Caprinsäure in der Butter von Kühen und Ziegen, Redtenbacher **) unter den bei der Behandlung der Oelsäure mit Salpetersäure erhaltenen flüchtigen Fettsäuren. Gerhardt ***) und Cahours fanden

*) Diese Annalen XLIX, 226.

**) Diese Annalen LIX, 54.

***) Diese Annalen LXVII, 245.

sie bei der Behandlung des Rautenöls mit Salpetersäure, und Görgey *) fand Caprinsäure im Cocosnufsöl. In allen diesen Fällen wurde die Caprinsäure immer nur in geringer Menge und neben andern Säuren der Reihe $C_n H_{n-1} O_3$. HO erhalten.

Die gegenwärtige Abhandlung hat den Zweck, in dem Fuselöl der schottischen Brennereien eine neue Quelle für die Darstellung der Caprinsäure bekannt zu machen. Die Hauptbestandtheile dieses Oels sind Wasser, Alkohol und Amyloxydhydrat, deren Verhältnisse unter einander in den Producten verschiedener Brennereien verschieden sind. In einigen Fällen besteht das Oel hauptsächlich aus Wasser und Alkohol, mit einer nur geringen Beimischung von Amyloxydhydrat, und ist dann löslich in Wasser; gewöhnlich ist es eine ölige Flüssigkeit, die auf dem Wasser schwimmt und darin unlöslich ist. Aufser den drei genannten Bestandtheilen fanden Mulder **) Oenathsäure und Kolbe ***) Margarinsäure in dem Fuselöl, während ich selbst *Caprinsäure* daraus darstellte. Die Form, in welcher diese Säure in dem Fuselöl vorkommt, ist mir noch nicht möglich anzugeben, am wahrscheinlichsten ist es die einer Verbindung mit dem Amyloxydhydrat.

Zur Darstellung der Caprinsäure wurde das Fuselöl aus einer Retorte, in deren Tubulatur ein Thermometer angebracht war, destillirt und das Destillat in mehreren Portionen gesammelt. Die erste Portion bestand aus Wasser, Alkohol und Amyloxydhydrat; die zweite bestand aus Amyloxydhydrat, und es blieb in der Retorte ein dunkel gefärbter, öliger Rückstand. Dieser Rückstand hatte einen unangenehmen Geruch und war in Wasser und kohlensaurem Kali, in letzterem selbst beim Kochen, unlöslich; er löste sich erst, als er mit einer concentrirten Lösung von

*) Diese Annalen LXVI, 291.

**) Diese Annalen XXIV, 248.

***) Diese Annalen XLI, 35.

kaustischem Kali gekocht wurde. Hierbei entwickelte sich ein starker Geruch nach Amyloxydhydrat, welches beim Auffangen in einer Vorlage auf dem zugleich übergehenden Wasser schwimmend gefunden wird. Die Lösung des Rückstandes erreicht man auch durch zwei- oder dreitägige Digestion derselben mit einer starken Kalilösung auf dem Sandbade. Bei Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure zu der erkalteten alkalischen Lösung erhebt sich eine dunkele ölige Masse auf die Oberfläche; diese wurde filtrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Ich fand, dafs der beste Weg zur Reindarstellung der Säure der war, dafs man sie in sehr verdünntem Ammoniak löste und dann Chlorbarium zusetzte, bis kein Niederschlag mehr entstand; der erhaltene Niederschlag wurde abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen, dann durch Kochen in Wasser wieder gelöst, und die Lösung heifs filtrirt; das Salz krystallisirte dann aus dem Filtrat. Manchmal löst sich der Niederschlag nur mit Schwierigkeit beim Kochen mit Wasser, da er während des Kochens harte, seifige Massen bildet. Das Barytsalz, welches durch mehrmaliges Umkrystallisiren beinahe farblos erhalten wird, wurde nun durch Kochen mit kohlensaurem Natron zersetzt, die erhaltene Lösung von dem aus kohlensaurem Baryt bestehenden Niederschlag durch Filtriren getrennt und dem Filtrat verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, wodurch die Caprinsäure fast farblos und in fester Form ausgeschieden wird. Um sie vollkommen rein zu erhalten, wurde sie in Alkohol gelöst und der alkalischen Lösung viel Wasser zugesetzt; die Mischung wird dabei trübe und nach mehrstündigem Stehen krystallisirt die Caprinsäure aus. Wiederholt man den letzten Vorgang öfters, so kann man sie vollkommen rein und farblos darstellen. Die Mutterlauge des Barytsalzes wurde durch Eindampfen concentrirt und dann gleichfalls mit kohlensaurem Natron gekocht; die hierbei entstehende Lösung wurde von dem kohlensauren Baryt abfiltrirt und das Filtrat mit Schwefelsäure zersetzt. Die so erhaltene Caprinsäure ent-

hielt eine geringe Quantität einer öligen Säure beigemischt, deren Menge jedoch so klein war, dafs ihre Zusammensetzung nicht bestimmt werden konnte.

Caprinsäure. Die auf die beschriebene Weise dargestellte Caprinsäure ist eine feste, weifse, krystallinische Substanz, mit schwachem Geruch, die leicht schmilzt, wenn man sie zwischen zwei Finger nimmt. Sie ist leicht löslich in der Kälte in Aether und Alkohol und krystallisirt aus diesen Lösungen nicht. In kaltem Wasser ist sie nicht, in siedendem sehr schwach löslich und krystallisirt beim Erkalten in Schuppen wieder aus. Mit concentrirter Salpetersäure gekocht löst sie sich ohne Zersetzung, und wird bei Zusatz von Wasser aus der Lösung wieder gefällt. Setzt man Wasser zur alkoholischen Lösung, so erhält man sie in der Form von nadelförmigen Krystallen. Das specifische Gewicht der Caprinsäure ist kleiner als das des Wassers. Bei 27°,2 C. beginnt die krystallisirte Säure zu schmelzen und die Temperatur steigt bis zur Verflüssigung des Ganzen bis auf etwa 46°,6 C. Die geschmolzene Säure ist etwas gefärbt und besitzt einen schwachen Geruch; beim Abkühlen wird sie krystallinisch und erstarrt bei 27°,2 C. Dieser Schmelzpunkt stimmt mit dem gewöhnlich angegebenen nicht überein. Görgey giebt ihn auf 30° C. an und Andere fanden ihn bei 15°,5 bis 18°,8 C. Diese Unterschiede rühren wahrscheinlich davon her, dafs die zur Bestimmung angewandte Säure nicht rein war.

Zur Analyse wurde die Säure im leeren Raume über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0,3759 Grm. Substanz gaben 0,9558 Grm. CO_2 und 0,3930 Grm. HO.

II. 0,3176 Grm. Substanz gaben 0,8080 Grm. CO_2 und 0,3330 Grm. HO.

Die Säure würde demnach in 100 Theilen enthalten:

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	Mittel
C_{20}	120	69,76	69,35	69,38	69,36
H_{20}	20	11,62	11,61	11,65	11,63
O_4	32	18,62	—	—	—
	172	100,00.			

Caprinsaures Silberoxyd. Man erhält dieses Salz durch Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd zu einer schwach ammoniakalischen Lösung von Caprinsäure. Es ist unlöslich in kaltem, schwach löslich in siedendem Wasser, woraus es sich beim Erkalten in nadelförmigen Krystallen wieder absetzt. In siedendem Alkohol ist es leichter löslich, allein die Lösung färbt sich dunkel, wie auch die aus derselben abgesetzten Krystalle. Görgey bemerkte diese Veränderung gleichfalls. Das caprinsaure Silberoxyd ist sehr leicht löslich in Ammoniak, und wenn man aus der ammoniakalischen Lösung das Ammoniak durch Stehenlassen an einem warmen Orte austreibt, so erhält man ein krystallinisches Salz, dessen Analyse nicht ausgeführt werden konnte, da die erhaltene Quantität zu gering war. Das Silbersalz schwärzt sich sehr schnell, wenn es feucht dem Tageslichte ausgesetzt wird; nach dem Trocknen erleidet es am Lichte keine Veränderung. Das zur Analyse bestimmte Salz wurde Abends gefällt und ausgewaschen und im leeren Raume über Schwefelsäure getrocknet, wobei der Recipient, um das Licht abzuhalten, mit einem Tuche bedeckt war. Es wurde darauf bei 100° C. im Wasserbade getrocknet.

I. 0,2485 Grm. Substanz gaben 0,0951 Grm. Silber.
II. 0,3050 „ „ „ 0,1175 „ „
III. 0,2715 „ „ „ 0,1050 „ „
IV. 0,4265 „ „ „ 0,6650 „ CO_2 und 0,2617 Grm. HO.
V. 0,3402 Grm. Substanz gaben 0,5282 Grm. CO_2 und 0,2062 Grm. HO.

In 100 Theilen des Salzes wären also enthalten :

	berechnet		gefunden					
			I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel
C_{20}	120	43,01	—	—	—	42,52	42,34	42,43
H_{19}	19	6,81	—	—	—	6,81	6,73	6,77
O_4	32	11,47	—	—	—	—	—	—
Ag	108	38,71	38,27	38,52	38,67	—	—	38,49
	279	100,00.						

Caprinsaurer Baryt. Das Barytsalz erhält man durch Zusatz von Chlorbarium zu einer ammoniakalischen Lösung von Caprinsäure; der entstehende Niederschlag wird abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen. Der caprinsaure Baryt löst sich beim Kochen in Wasser und Alkohol, und krystallisirt beim Erkalten in nadelförmigen oder prismatischen Krystallen aus den Lösungen. Die aus der alkoholischen Lösung erhaltenen Krystalle sind bisweilen von ansehnlicher Gröfse. Das Barytsalz, sowie die übrigen Salze der Caprinsäure mit alkalischen Erden und das Silbersalz, sind nach dem Trocknen unlöslich in Wasser, auf dessen Oberfläche sie, ohne benetzt zu werden, schwimmen; wenn man sie indessen mit Alkohol befeuchtet, so werden sie in siedendem Wasser wieder löslich. Diese Salze sind sehr schwer zu pulvern und Behufs der Analyse zu mischen.

Das Barytsalz wurde zur Analyse aus Wasser krystallisiren gelassen und im Wasserbade bei 100° C. getrocknet. Der Baryt wurde als schwefelsaurer Baryt bestimmt und die Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd gemacht.

I. 0,2935 Grm. des Barytsalzes gaben 0,1415 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 0,4375 Grm. des Barytsalzes gaben 0,2125 Grm. schwefelsauren Baryt.

III. 0,2411 Grm. des Barytsalzes gaben 0,4410 Grm. CO_2 und 0,1750 Grm. HO.

IV. 0,2335 Grm. des Barytsalzes gaben 0,4245 Grm. CO_2 und 0,1732 Grm. HO.

Dieses macht in 100 Theilen :

	berechnet		gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	Mittel
C_{20}	120	50,08	—	—	49,88	49,58	49,73
H_{19}	19	7,93	—	—	8,06	8,24	8,15
O_3	24	10,02	—	—	—	—	—
BaO	76,6	31,97	31,65	31,88	—	—	31,78
	239,6	100,00.					

Caprinsaurer Kalk und caprinsaure Bittererde. Diese Salze krystallisiren und verhalten sich ähnlich wie das Barytsalz, nur sind sie in siedendem Alkohol und Wasser leichter löslich. Das Kalksalz wurde nicht analysirt, allein von dem Bittererdesalz wurde die Basis bestimmt. Man liefs das Salz zu diesem Zweck aus Wasser krystallisiren und bei 100° C. trocknen. Die Bittererde wurde als phosphorsaure Bittererde bestimmt.

0,3687 Grm. des Salzes gaben 0,1145 Grm. $2\ MgO,\ PO_5$.

Die Formel $C_{20}\ H_{19}\ O_3$, MgO verlangt 11,25 pC. MgO, und bei der Analyse wurden 11,37 pC. MgO gefunden. — Ich versuchte einige andere Salze der Caprinsäure darzustellen, allein diefs gelang mir nicht, da nur die Salze der alkalischen Erden leicht krystallisirbar sind. Ich machte den Versuch mit dem Natron-, dem Kupfer- und dem Bleisalz. *Das Kupfersalz* ist unlöslich in Wasser und in Alkohol, aber löslich in Ammoniak. Die Analysen dieser Salze gaben immer einen Ueberschufs an Basis, da es nicht möglich war, eine neutrale ammoniakalische Lösung der Caprinsäure zu erhalten. *Das Bleisalz* ist unlöslich in Wasser und sehr schwach löslich in siedendem Alkohol. Die Lösung setzt beim Erkalten das Bleisalz in abgerundeten Körnern ab.

Das Natronsalz löst sich sehr leicht in kaltem Wasser und Alkohol und krystallisirt aus diesen Lösungen nicht. Zur Trockne verdampft erhält man eine kornige, an der Oberfläche zum Theil krystallinische Masse. Das Salz löst sich beim Erwärmen in

absolutem Alkohol und die Lösung bildet nach dem Erkalten eine opalisirende Masse. Ich konnte das Salz selbst mit absolutem Alkohol nicht frei von kohlensaurem Natron erhalten und erhielt in Folge dessen bei der Analyse einen Ueberschufs an Basis.

Nach der Analyse des Natron- und Kupfersalzes sind beide neutrale Salze; die Formel des Natronsalzes ist NaO, $C_{20}H_{19}O_3$, die des Kupfersalzes ist CuO, C_{20} H_{19} O_3.

Caprinsäureäther. Man erhält diesen Aether, wenn man trocknes Salzsäuregas durch eine Lösung von Caprinsäure in absoluten Alkohol bis zur Sättigung leitet. Bei Zusatz von Wasser erscheint der Caprinsäureäther als eine ölige Flüssigkeit auf der Oberfläche. Er wurde von der sauren Lösung getrennt, mit kaltem Wasser gewaschen und dann durch Digestion mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Sein specifisches Gewicht ist 0,862. Er ist unlöslich in kaltem Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und Aether. Da die erhaltene Quantität des Caprinsäureäthers zu gering war, als dafs man die Analyse hätte machen können, so verwandelte ich ihn in Capramid.

Capramid. Der Caprinsäureäther wurde in Alkohol gelöst und der Lösung in einer verschliefsbaren Flasche eine starke Ammoniaklösung zugesetzt. Nach wenigen Tagen entstand eine Trübung, die sich bei längerem Stehen verstärkte; zuletzt zeigten sich Krystalle. Die Digestion wurde fortgesetzt, bis aller Aether verschwunden war, dann wurden die Krystalle abfiltrirt und das Filtrat in dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde in Alkohol gelöst und bei Zusatz von Wasser erhielt man aus dieser Lösung das Capramid krystallisirt; es wurde nun in warmem, verdünntem Alkohol gelöst und krystallisiren gelassen. Das auf diesem Wege dargestellte Capramid ist vollkommen farblos und krystallisirt in glänzenden Schuppen, die getrocknet einen schönen Silberglanz besitzen. Es schmilzt noch unter der Temperatur von 100° C. und ist unlöslich in Wasser

und Ammoniak. In kaltem Alkohol ist es leicht löslich, in verdünntem beim Erwärmen. Sein übriges Verhalten konnte ich nicht untersuchen, da die vorhandene Substanz grade für eine einzige Verbrennung hinreichte. Es wurde im leeren Raume über Schwefelsäure getrocknet und mit Kupferoxyd verbrannt.

0,2088 Grm. Substanz gaben 0,5407 Grm. CO_2 und 0,2287 Grm. HO.

Diese Zahlen entsprechen der Formel $C_{20} H_{21} O_2 N$, welche in 100 Theilen 70,17 C und 12,28 H verlangt, während 70,62 C und 12,17 H gefunden wurden.

Ueber das Phosphorwolfram.

Viele Verbindungen der Metalle, deren Daseyn, Zusammensetzung und chemisches Verhalten sich mit Wahrscheinlichkeit voraussehen läfst, bieten jetzt nur dann Interesse dar und verdienen dargestellt und beschrieben zu werden, wenn sie nicht blofs amorphe Massen, sondern durch ihre physikalischen Eigenschaften ausgezeichnete und wohl characterisirte Körper sind. Eine Verbindung der letzteren Art ist das bis jetzt noch nicht bekannt gewesene Phosphorwolfram, mit dessen Darstellung und näherer Untersuchung sich Hr. Wright auf meine Veranlassung beschäftigt hat.

Die Vereinigung zwischen Phosphor und Wolfram findet unmittelbar, jedoch ohne Feuererscheinung, statt, wenn man pulverförmiges metallisches Wolfram in einem Glasrohr bis zum Glühen in Phosphorgas erhitzt. Das so gebildete Product ist ein unansehnliches, dunkelgraues, sehr schwer oxydirbares Pulver, zusammengesetzt nach der Formel $W^3 P^2$, nach welcher es

18,7 pC. Phosphor enthalten mufs. Hr. Wright fand bei zwei Analysen 18,38 und 18,87 pC.

Viel merkwürdiger ist das Phosphorwolfram, welches durch Reduction eines Gemenges von Wolframsäure und Phosphorsäure bei sehr hoher Temperatur im Kohlentiegel gebildet wird. Man erhält es auf diese Weise krystallisirt in prachtvollen Krystalldrusen, ganz von dem Habitus gewisser im Mineralreiche vorkommender, mit Krystallen ausgefüllter Drusenräume. Die Entstehung dieses schönen Gebildes war nicht die Sache eines einmaligen Zufalles, sondern bei vier verschiedenen Versuchen wurde jedesmal dasselbe Resultat erhalten. Stets bildete sich eine den Dimensionen des Kohlentiegels entsprechende, mehrere Zoll hohe und über Zoll breite, hohle Masse von grauem, zusammengesintertem Phosphorwolfram, im Innern ausgekleidet mit den glänzendsten Krystallen, von denen viele, die allerdings nur sehr dünne Prismen sind, die Länge von fast einem Zoll erreichen. Sie haben eine dunkle Stahlfarbe, verbunden mit einem aufserordentlich lebhaften Metallglanz. Sie sind sechsseitige Prismen, wie es scheint, ganz von der Form des Gypses. Ihr specifisches Gewicht ist 5,207. Sie sind vollkommene Leiter für den electrischen Strom. In Berührung mit Zink entwickeln sie in verdünnter Säure Wasserstoffgas und in der Lösung eines Kupfersalzes belegen sie sich mit metallischem Kupfer. In einer Temperatur, in welcher Mangan schmilzt, ist dieses Phosphorwolfram unveränderlich, wie ein absichtlich in dieser Hinsicht mit Anwendung von Gebläsefeuer angestellter Versuch gezeigt hat.

An der Luft bis zum Glühen erhitzt, erleidet es kaum eine Veränderung. Auf einer Kohle im Sauerstoffgasstrom erhitzt, verbrennt es mit grofsem Glanz und unter Bildung eines tiefblauen Sublimats auf der Kohle. Mit eben so blendendem Glanz verbrennt es auf schmelzendem chlorsaurem Kali. Es wird von keiner Säure, selbst nicht von Königswasser angegriffen.

Nach den Analysen von Hrn. **Wright** ist dieses Phosphorwolfram nach der Formel $W^4 P$ zusammengesetzt, nach welcher es in 100 Thln. enthalten mufs:

Wolfram	92,0
Phosphor	8,0.

Bei den Analysen wurde nur der Phosphorgehalt bestimmt und zu 7,87, 8,70 und 8,78 gefunden, und zwar auf die Weise, dafs die zerriebene Verbindung mit einem Gemenge von kohlensaurem und salpetersaurem Natron geschmolzen, die Lösung der Masse mit Salpetersäure neutralisirt, mit kaustischem Ammoniak versetzt, und die Phosphorsäure durch schwefelsaure Talkerde gefällt wurde:

0,397	Grm.	$W^4 P$ gaben	0,110	$\dot{M}g^2 \dddot{P}$
1,931	„	„ „ „	0,591	„ „
1,077	„	„ „ „	0,3335	„ „

Die so gefällte phosphorsaure Talkerde war frei von Wolframsäure.

Zur Darstellung dieses schönen Körpers wurde bei den meisten Versuchen rohe kalkhaltige, im Thontiegel geschmolzene Phosphorsäure angewendet, die als grobes Pulver mit der Wolframsäure vermischt wurde, und zwar in dem Verhältnifs von 2 Aeq. PO^5 : 1 WO^3, also = 9 : 7. Zu den einzelnen Versuchen wurden 20 bis 30 Gramm Wolframsäure genommen. Das Gemenge wurde im Kohlentiegel wenigstens eine Stunde lang einer Hitze ausgesetzt, bei welcher Nickel vollständig in Flufs geräth. So wurden die gröfsten und schönsten Krystalle erhalten, aber die sie umgebende übrige Rinde von Phosphorwolfram innig vermengt mit geschmolzenen Schlackentheilchen, die sich durch kein Lösungsmittel davon trennen liefsen. Weniger schön wurde das Product bei Anwendung ganz reiner Phosphorsäure; jedoch zeigte sich auch hier die sonderbare Bildung des hohlen Drusenraumes und die Krystallisation auf

seinen Wänden. Wahrscheinlich geschieht die Bildung dieser frei und oft ganz isolirt in die Höhlung hineinreichenden Krystalle in der in dem Innern der Masse anfangs noch unzersetzt gebliebenen, flüssigen Phosphorsäure, die dann, allmälig zu Phosphor reducirt, verflüchtigt wird und den Raum hohl und mit den vorher gebildeten Krystallen erfüllt zurückläfst.

W.

Ueber das Stickstoffboron;
von *C. Marignac* *).

Marignac las im Februar 1850 vor der physikalischen Gesellschaft zu Genf eine Abhandlung über die Zusammensetzung des Stickstoffborons, welche noch nicht vollständig erschienen ist, aus welcher er aber jetzt, nachdem inzwischen Wöhler's Abhandlung **) bekannt geworden, Folgendes mittheilt. Auch er fand, dafs das Stickstoffboron aus gleichviel Aequivalenten Bor und Stickstoff zusammengesetzt, aber immer in veränderlichen Verhältnissen mit Borsäure gemengt ist. Marignac führte seine Analysen mit dem nach Balmain's, des ersten Entdeckers dieser Substanz, Methoden dargestellten Stickstoffboron aus, während Wöhler dasselbe nach einem von ihm neu aufgefundenen Verfahren darstellte; die Uebereinstimmung der Resultate zeigt, dafs alle diese verschiedenen Darstellungsweisen dasselbe Product, und immer von Borsäure begleitet,

---

*) Archives des sciences physiques et naturelles XVII, 159.

**) Diese Annalen LXXIV, 70.

liefern. Marignac stellte noch eine große Menge von Versuchen an, Verbindungen des Stickstoffborons mit verschiedenen Metallen zu erhalten, welche alle vergeblich waren; es folgt hieraus, dafs die von Balmain zwischen dem Stickstoffboron und dem Cyan angenommene Analogie nicht statt hat.

Matlockit (natürlich vorkommendes Pb Cl, PbO).

R. P. Greg d. j. *) beschreibt unter dem Namen *Matlockit* ein neues, bei Cromford in der Nähe von Matlock zusammen mit Hornblei (Pb Cl + PbO, CO_2) gefundenes Mineral. Es bildet tafelförmige quadratische Combinationen, 0P . P . P∞ . ∞P . ∞ P∞; Seitenkantenwinkel von P = 136° 19′. Das spec. Gew. ist 7,21, die Härte 2,5 bis 3, die Farbe gelblich, manchmal in's Grünliche spielend; es ist durchsichtig bis durchscheinend, hat Diamantglanz (manchmal Perlglanz), spaltet unvollkommen parallel P, hat unebenen, schwach muschligen Bruch. R. A. Smith fand darin

Chlorblei	55,177
Bleioxyd	44,300
Wasser	0,072
	99,549.

Die Formel Pb Cl, PbO fordert 55,46 pC. Chlorblei und 44,53 pC. Bleioxyd. — Der Mendipit ist bekanntlich PbCl, 2PbO.

*) Philos. Mag. [4] II, 120.

Ausgegeben den 29. August 1851.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXIX. Bandes drittes Heft.

Ueber das Wassertrommelgebläse;

von *H. Buff*.

An manchen Orten benutzt man zum Betriebe von Schmiedefeuern eine Art Luftverdichtungsapparat, welcher den Namen Wassertrommel führt. Derselbe besteht aus einem Wasserbehälter, aus dem sich die Flüssigkeit durch eine Oeffnung von geringer Weite in ein etwas weiteres, senkrecht stehendes Rohr ergiefst. In der Wand dieses Rohrs sind nahe an der oberen Einmündung einige Löcher angebracht, durch welche Luft eindringt, die mit dem herabfallenden Wasser nach unten gerissen wird, an dem unteren Ende des Rohrs hervorquillt und dort gesammelt werden kann.

In dem LXXX. Band von Poggendorff's Annalen S. 32 hat Magnus die Theorie dieses Apparates zu erläutern versucht. Um zunächst den Vorgang des Hinabdringens der Luft näher beobachten zu können, verfertigte er sich ein Wassertrommelgebläse in kleinem Mafsstabe aus Glas. Dasselbe bestand

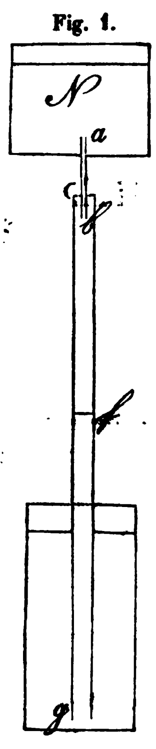


Fig. 1.

im Wesentlichen aus einem Wasserbehälter N (Fig. 1), aus welchem ein kurzes cylindrisches Ausgufsrohr a b in ein weiteres Glasrohr c g führte, das oben offen war, unten aber unter Wasser tauchte. Durch den bei b austretenden Wasserstrahl wurde nun eine bedeutende Menge Luft mitgerissen. Die Luftblasen bildeten sich da, wo der herabfallende Strahl die Oberfläche f des Wassers im Rohre traf, und hier wurden sie von dem Wasser ganz umschlossen und mit demselben fortbewegt. Magnus ist nun der Meinung, dafs hier derselbe Vorgang stattfindet, wie beim Eingiefsen von Flüssigkeit in Wasser, wobei gleichfalls Luftblasen mit hinabgeführt werden. Diese letztere Erscheinung ist von Magnus *) selbst, und später ausführlicher von Tyndall **) untersucht worden. Es ergiebt sich aus ihren Arbeiten, dafs die Blasenbildung beim Eingiefsen von Wasser in ein Behälter wesentlich darauf beruht, einmal, dafs an der Einfallsstelle eine abwärtsgehende und ringsum eine aufsteigende Bewegung eingeleitet wird, und dafs zweitens die Ursache dieser rotirenden Bewegung nicht stetig, sondern mit Unterbrechungen fortwirkt. Die hierdurch an der Einfallsstelle sich bildenden Vertiefungen werden dann abwechselnd mit der herabfallenden Flüssigkeit und mit Luft angefüllt. So entstehen Blasen, wenn der Spiegel des Wassers von dem unteren, bereits in Tropfen aufgelösten Theil eines ausfliefsenden Strahls (also stofsweise) getroffen wird; sie treten aber nicht auf, wenn die flüssige Oberfläche den oberen, zusammenhängenden und glatten Theil des aus einer konischen oder in dünner Wand angebrachten kreisrunden Oeffnung aus-

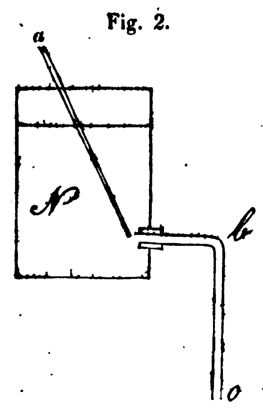
*) Pogg. Ann. LXXX, 11.
**) Pogg. Ann. LXXXII, 294.

fliefsenden Strahls schneidet. Dagegen bildet der aus einem cylindrischen Rohr austretende Strahl, der unter der electrischen Beleuchtung eine Reihe stark ausgeprägter Anschwellungen und Zusammenziehungen zeigt, die sich bis nahe zur Oeffnung fortsetzen, fast immer Luftblasen, selbst dann, wenn er unmittelbar nach seinem Austritt in ein Wasserbecken fällt.

Es ist allerdings wahrscheinlich, dafs diese Ursache der Blasenbildung in freiem Wasser bei dem von Magnus construirten Apparte mit im Spiele war, denn sein Fallrohr hatte, verglichen mit dem cylindrischen Mundstücke a b, eine beträchtliche Weite und der Luft war von Oben ein fast freier Zutritt gestattet. Wäre indessen die von Magnus ausgesprochene Meinung ganz richtig, so müfste der Vorgang bei zunehmender Breite des einfallenden Strahls endlich aufhören. Diefs ist jedoch nicht der Fall; ja durch passend angebrachte Seitenöffnungen des Fallrohrs kann die Luft selbst dann noch eingesogen werden, wenn sich dieses Rohr unmittelbar und ohne Verengerung in den Behälter öffnet, so dafs es sich beim Abschlufs der Luftöffnungen ganz mit Wasser anfüllen mufs.

In die Seitenwand eines weiten Glasgefäfses N (Fig. 2) wurde ein Loch (bei c) gebohrt und in dasselbe mittelst eines Korks ein cylindrisches, rechtwinklig gebogenes Glasrohr wasserdicht eingesetzt, doch so, dafs sich der eine Schenkel b o um den andern c b wie um eine Axe drehen liefs. War nun dieses Gefäfs mit Wasser gefüllt, die Oeffnung o aber mit dem Finger zugehalten, so stieg die Flüssigkeit in einem engen, bis zur Mündung c eingetauchten Glasrohr a c über den Spiegel des Behälters empor. Sie sank aber alsbald wieder, wenn man den Finger von der Oeffnung o entfernte und den

Fig. 2.



Ausfluſs gestattete. Stellte man o durch Drehung auf gleiche Höhe mit c, so sank das Wasser im Rohre a c bis zum Ende c herunter. Gab man o die geringste Neigung unter c, so traten Luftblasen aus dem Rohr a c hervor und wurden mit in den Abfluſskanal gerissen. Je tiefer man o senkte, um so lebhafter zeigte sich diese Blasenbildung, und bald entstand ein ununterbrochener Strom von Luft, der sich, gemengt mit Wasser, durch das Rohr c b o ergoſs. — Wurde das enge Rohr a c entfernt, so daſs keine Luft mehr zuströmen konnte, so zeigte sich eine mit der Senkung des Punktes o zunehmende Ausfluſsgeschwindigkeit des Wassers.

Es ist klar, daſs diese Geschwindigkeitszunahme davon herrührte, weil die senkrechte Wassersäule b o sich der Druckhöhe c d im Behälter zufügte. Eine derartige Vermehrung der bewegenden Kraft, vermöge welcher das Wasser in die Mündung c mit einer gröſseren, als der von der Druckhöhe d c allein abhängigen Geschwindigkeit eintreten muſste, konnte aber nur durch Vermittlung des Luftdrucks zu Stande kommen. Die senkrechte Wassersäule b o hielt nämlich einem Theile des von Unten wirkenden Luftdrucks das Gleichgewicht, so daſs derselbe nicht mit seiner ganzen Stärke gegen die Mündung c (von Auſsen) pressen konnte. Der Druck des Wassers im Behälter muſste also durch einen eben so groſsen Theil des von Oben wirkenden Luftdrucks vermehrt werden. Dieses Uebergewicht der Luftpressung von der einen Seite her erklärt nun leicht das Einströmen von Luft bei dem vorerwähnten Versuche. Wenn man, anstatt die Röhre a c gegen die Mündung c zu halten, am oberen Theile des cylindrischen Rohrs c b o ein kleines Loch anbringt, so strömt die Luft durch dieses ein. Man hat dann den Vorgang wie bei dem Wassertrommelgebläse.

Die Gewalt, mit der die Luft in das Rohr gesogen wird, bestimmt sich durch die Höhe der unter dem Luftloche schwebenden Wassersäule und muſs sich also vermindern, je näher

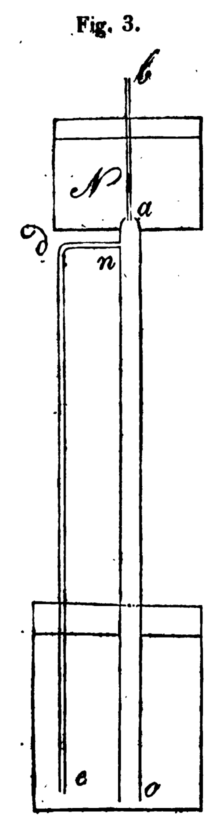
dem unteren Ende des Fallrohrs die Seitenöffnung angebracht wird. Bei einer gewissen Tiefe dringt keine Luft mehr ein, und bei noch tiefer liegenden Oeffnungen wird Wasser ausgetrieben. Die Erklärung liegt nahe.

Wenn eine Flüssigkeit mit beträchtlicher Geschwindigkeit durch ein Rohr strömt, so wird immer ein Theil der bewegenden Kraft durch die hydraulische Reibung verzehrt. Der zur Ausgleichung dieses Widerstandes verwendete Theil der schwebenden Wassersäule b o (Fig. 2) kann nicht zugleich eine saugende Kraft ausüben. Gesetzt, die Höhe dieses Theils betrage in einem gewissen Falle die Hälfte der senkrechten Druckhöhe b o, so kann eine unterhalb der Mitte des Fallrohrs angebrachte Seitenöffnung keine Luft mehr aufnehmen, es mufs vielmehr Wasser ausströmen.

Die hydraulische Reibung vermehrt sich bekanntlich wie das Quadrat der Geschwindigkeit. Ist das Fallrohr weiter als seine Einmündung, so mufs das Wasser darin langsamer fliefsen, der hydraulische Widerstand vermindert sich daher, die saugende Kraft der schwebenden Wassersäule wächst. Aus diesem Grunde ist es vortheilhaft, den Uebergang des Wassers aus dem Behälter in das Fallrohr durch ein konisch sich erweiterndes Mundstück zu vermitteln. Bei einer solchen Anordnung ist die Gewalt, womit die Luft auf das Wasser drückt, so bedeutend, dafs sie (3 bis 4 Fufs Höhe des Fallrohrs vorausgesetzt) eine Wasserschicht von einigen Zoll Höhe im Behälter zu durchbrechen vermag, um dann gleichzeitig mit dem Wasser in die konische Oeffnung einzudringen.

In eine Seitenöffnung n (Fig. 3, siehe die folgende Seite) des Fallrohrs wurde eine engere gebogene Glasröhre eingekittet, die bei e unter Wasser tauchte. Während Wasser durch das Fallrohr strömte und dieses ganz anfüllte, ohne dafs man jedoch der Luft den Zutritt gestattete, erhob sich eine flüssige Säule in der Seitenröhre e d. Ihre Höhe, die immer gegen die der

Fig. 3.



schwebenden Wassersäule im Fallrohr zurückblieb, bezeichnet die jedesmalige Gröfse der saugenden Kraft. Sie nimmt ab, wenn man Luft eindringen läfst, und verschwindet, wenn die Luft ganz freien Zutritt hat. Dem letzten Falle nähert sich die Einrichtung (Fig. 1), welche Magnus beschrieben hat. Sie ist nicht die vortheilhafteste, um einen starken Luftstrom zu erhalten. Es leuchtet ein, dafs die Luftblasen in Folge ihrer geringeren Dichtigkeit ein Streben gewinnen, im Wasser aufzusteigen. Dieser Auftrieb macht, dafs, wenn ihre Bewegung abwärts nur von der des Wassers abhängt, sie langsamer niedergehen müssen, als dieses. Sie sammeln sich dabei allmälig zu dicken Blasen, welche endlich die ganze Breite des Rohrs einnehmen und dadurch der saugenden Kraft ein bedeutendes Hindernifs entgegensetzen. Es ist daher von Wichtigkeit, dafs die Luft nicht blofs durch die Bewegung des Wassers mitgerissen, sondern durch starke Pressung in das Fallrohr getrieben wird, so dafs ihre anfängliche Geschwindigkeit die des Wassers bedeutend, oder doch jedenfalls so weit übertrifft, als erforderlich ist, um den Einflufs des Auftriebs auszugleichen. Dieser Bedingung wird auf die einfachste und vollständigste Weise genügt, wenn man die Luft nur durch die obere Einmündung a zugleich mit dem Wasser in das Fallrohr gelangen läfst. Bei richtiger Wahl und Stellung des Rohrs a b (Fig. 3), durch welches die Luft zuströmt, zertheilt sich dieselbe sogleich in zahllose kleine Bläschen, welche der niedergehenden Flüssigkeit ganz das Ansehen eines weifsen Schaumes geben. Ihre anfängliche Dichtigkeit ist

geringer als die atmosphärische, nimmt aber nach unten allmälig zu, bis die aus der Ausmündung des Fallrohrs hervorquellende Luft die vom Wasserdruck im unteren Behälter abhängige Dichtigkeit angenommen hat.

Versuche zur Beantwortung der Frage, ob die unreifen oder die reifen Mohnköpfe zum Arzneigebrauche den Vorzug verdienen?

von Dr. *A. Buchner* sen.

Briefliche Mittheilung.

Die ältern Pharmakopöen haben stets nur die *reifen* Samenkapseln von Papaver somniferum zur Bereitung des Syrupus Diacodii vorgeschrieben, und man hat sich von der beruhigenden, schmerzstillenden und schlafmachenden Kraft derselben vielseitig überzeugt. J. A. Murray sagt in seinem Apparatus medicaminum, ein aus den Samenkapseln des Mohns bereitetes Extract soll in doppelter Gabe die Kräfte des Opiums haben. Medicinaldirector Graff in Darmstadt hat mit dem von Dr. Winckler bereiteten Extractum cap. Papav. spirit. therapeutische Versuche angestellt und ähnliches beobachtet.

Den chemischen Grund dieser narcotischen Wirksamkeit haben Tilloy, Winckler und Merck dargethan; denn die beiden letzteren erhielten von 32 Unzen *reifer* Mohnköpfe 18 bis 30 Gran alkaloidischer Educte, also mehr als 1 von 1000. Winckler *) hat die reifen Samenkapseln des blausamigen Mohns zu seinen Versuchen gewählt, und aus einer sehr grofsen Menge derselben ein weingeistiges Extract bereitet; darin fand

*) Repert. f. d. Pharm. [2] IX, 1 bis 38.

er wirklich Morphin und Narcotin und, wie es schien, noch mehr Narceïn, allein keine Meconsäure.

Der Gebrauch der *unreifen* Mohnköpfe wurde erst in die neueren Pharmakopöen eingeführt. Dörffurt sagt in seinem neuen deutschen Apothekerbuche: „Vom Mohn mit dunklen Samen nimmt man vornehmlich die noch grünen unreifen, beim Ritzen einen Milchsaft austräufelnden Mohnköpfe zur Bereitung des Syrupus Diacodii". Später wurden dann die *Capsulae Papaveris immaturae* in der preufsischen Pharmakopöe und in einigen andern, welche diese zum Muster nahmen, ausdrücklich vorgeschrieben.

Diese Bevorzugung der unreifen Mohnköpfe scheint sich indessen mehr auf theoretische Gründe, als auf wirkliche Erfahrung zu stützen, wenigstens habe ich in der pharmakologischen Literatur keinen Beweis finden können, dafs die unreifen Mohnköpfe die reifen an arzneilicher Wirksamkeit übertreffen. Ich habe allerdings auch lange Zeit dieselbe Ansicht vertheidigt, in der Voraussetzung, dafs die unreifen Samenkapseln, wenn sie 8 bis 10 Tage nach dem Abfallen der Blumenblätter abgeschnitten und dann sorgfältig getrocknet werden, den noch unveränderten Milchsaft, also Opium, enthalten müssen. Erst nachdem ich die Beobachtung zu machen Gelegenheit hatte, dafs beim Abschneiden der unreifen Samenkapseln von ihren Stengeln Milchsaft abträufelt, und dafs die Kapseln nach dem Trocknen einen süfslich schleimigen, wenig bitterlichen Geschmack besitzen, wogegen die völlig reifen Mohnköpfe derselben Varietät von Papaver somniferum beim Zerkauen sogleich eckelhaft bitter schmecken, wurde ich in meiner Ansicht zweifelhaft und zum Entschlufs bewegen, die unreifen und dann später die reifen Samenkapseln von braunsamigem Mohn zu sammeln und vergleichend zu prüfen. Ich fand hauptsächlich folgendes.

Die *unreifen* Mohnköpfe, die ich mit I bezeichne, verlieren beim Trocknen ungefähr 86 pC. am Gewichte, denn sie wiegen

dann 13 bis 14 pC. Im getrockneten Zustande geben sie durch Digestion mit Wasser mehr als 26 pC. ihres Gewichts Extract von Opiumconsistenz. Wird dieses durch Auflösen in Weingeist gereinigt, so erhält man 17,5 pC. von dem Gewicht der Kapseln an weingeistigem Extract.

Die *reifen*, von den Samen gleichfalls befreiten Mohnköpfe, die ich mit II bezeichne, gaben nur 25 pC. wässerigen Extract, und nach dem Reinigen mit Weingeist gar nur 8,3 pC.

Das wässerige Extract I ist sehr schleimig und wird beim Abdampfen gallertartig, was bei dem Extract II nicht der Fall ist. Die beiden mit Weingeist gereinigten Extracte enthalten so wenig Alkaloïd, dafs die wässerigen Lösungen derselben durch Digestion mit Ammoniak, so wie auch mit kohlensaurem Natron keine Trübung erleiden, obgleich die Nitropikrinsäure bei einer Verdünnung, dafs sie durch Wasser nicht getrübt wird, reichliche hellgelbe Niederschläge erzeugt. Auch durch Goldchlorid und durch Jod wird der Bitterstoff vollständig gefällt, so dafs die von den Niederschlägen abfiltrirten Extractsolutionen nicht mehr bitter, sondern nur fade und salzig schmecken.

Im Verhalten zum Goldchlorid, so wie auch zur Jodsolution zeigen die beiden Extracte einen auffallenden Unterschied: das Extract I giebt nämlich mit der Goldsolution sogleich einen gelben Niederschlag in beträchtlicher Menge, welcher im zerstreuten Lichte bald grau wird, während sich zugleich die Flüssigkeit mit einem Goldhäutchen bedeckt. Das Extract II erzeugt wohl auch augenblicklich einen gelben Niederschlag, welcher sich aber erst später verdunkelt, und zwar nicht grau, sondern mit brauner Farbe. Quecksilberchlorid liefs die beiden Extractlösungen unverändert. Der braune Niederschlag, welcher durch Jod in Jodkalium gelöst in dem Extract I in reichlicher Menge erzeugt wird, löst sich bei einer Wärme von 60° R. wieder vollständig auf; der Jodniederschlag des Extracts II

ist voluminöser und dunkler und beim Erwärmen nur theilweise löslich. Eisenchlorid färbt das Extract I bräunlich roth, so dafs sich daraus auf die Anwesenheit einer mekonsauren Verbindung schliefsen läfst; das Extract II hingegen erscheint auf Zusatz von Eisenchlorid nicht roth, sondern gelbbraun.

Vergleichende Versuche mit einem Opiumaufgusse, welcher soweit mit Wasser verdünnt war, dafs derselbe durch Digestion sowohl mit Ammoniak als auch mit kohlensaurem Natron keine Trübung erlitt, berechtigten zum Schlusse, dafs in dem Extracte der unreifen Mohnköpfe (I) wirklich etwas mekonsaures Morphin enthalten sey.

Ich hatte nicht die Absicht, der Pflanzenphysiologie einen Dienst zu erweisen, daher vernachlässigte ich die Salze, welche in den Samenkapseln des Mohns in reichlicher Menge vorhanden sind, so wie auch die übrigen Bestandtheile, welche auf die arzneiliche Wirksamkeit der Mohnköpfe kaum einen Einflufs haben können. Meine Aufgabe war nur die Lösung der pharmakologischen Frage, ob die unreifen oder reifen Mohnköpfe mehr Alkaloïd enthalten? Es unterliegt keinem Zweifel, dafs der arzneiliche Werth davon abhängt. Nachdem ich mich überzeugt hatte, dafs der Alkaloïdgehalt durch Jod vollständig gefällt wird, stellte ich folgenden Versuch an.

Die unreifen, so wie die reifen Mohnköpfe wurden von den Samen befreit, zu gröblichem Pulver zerstofsen und bei mäfsiger Digestionswärme mit Wasser ausgezogen, so dafs auf 20 Drachmen Pulver 20 Unzen Wasser kamen, und dieses Ausziehen wiederholt wurde. Auch diefsmal war der Aufgufs der unreifen Mohnköpfe so schleimig, dafs das Filtriren sehr langsam und unvollständig vor sich ging, was bei dem Aufgufs der reifen Kapseln nicht der Fall war. Beide Aufgüsse rötheten das Lackmus, sie wurden daher mit Ammoniak neutralisirt und

hierauf mit einer wässerigen Auflösung des Jods in Jodkalium gefällt.

Der Jodniederschlag der unreifen Mohnköpfe, scharf ausgetrocknet, wog 10,7 Gran, jener der reifen Mohnköpfe 27,3 Gran, so dafs sich das Gewicht der Jodverbindung von I von der zu II nahezu verhält wie 100 zu 158. Ich irre mich kaum, wenn ich annehme, dafs das Verhältnifs der arzneilichen Wirksamkeit ein ähnliches sey. Wenn auch die unreifen Mohnköpfe mehr Extract geben als die reifen, und wenn sie auch wirklich etwas mekonsaures Morphin enthalten, so mufs doch die Hauptmasse der auflöslichen Stoffe, vom pharmakologischen Standpunkte aus betrachtet, als aus Nebenbestandtheilen bestehend erklärt werden; wogegen die reifen Mohnköpfe bei einer geringeren Ausbeute an Extract durch einen mehr bitteren Geschmack und durch eine gröfsere Menge Jodniederschlag einen höheren pharmakologischen Werth beurkunden. Es bleibt noch die Frage zu beantworten: Welche Veränderung erleiden die Bestandtheile des Milchsaftes der Mohnsamenkapseln beim Reifen der Mohnsamen, und durch welche chemische Beschaffenheit characterisirt sich der durch Jod fällbare Bitterstoff, so wie auch die Säure, welche an die Stelle der Mekonsäure getreten ist?

Ueber einige Nitroverbindungen der Benzoylgruppe;

von *Cäsar Bertagnini* *).

Ungeachtet der vielfachen und wichtigen Untersuchungen, welche über das Bittermandelöl ausgeführt worden sind, ist noch

*) Von dem Verfasser aus der Gazetta medica italiana — Toscana — Tom. I, Ser. II mitgetheilt.

keine Verbindung dargestellt worden, welche sich daraus durch Substitution von Untersalpetersäure an die Stelle von Wasserstoff ableite. Es schien mir von Interesse zu seyn, die Darstellung einer solchen Verbindung zu versuchen, weil sich — falls sie überhaupt existirt — mit grofser Wahrscheinlichkeit annehmen liefs, dafs sie die Grundeigenschaften des Körpers, aus welchem sie entstand, noch beibehalten und den Ausgangspunkt einer Reihe von neuen Substanzen abgeben würde, in welchen sich die zahlreichen und verschiedenartigen Metamorphosen des Bittermandelöls wiederholen.

In der vorliegenden Abhandlung will ich zeigen, dafs die gesuchte Verbindung wirklich existirt und dafs sie fähig ist, mannichfaltige Umwandlungen zu erleiden.

Die gewöhnliche Salpetersäure wirkt in der Kälte auf das Bittermandelöl nicht ein. In der Wärme wirkt sie, wie schon vor längerer Zeit beobachtet wurde, langsam ein, wobei das Bittermandelöl zu Benzoësäure umgewandelt wird.

Wendet man hingegen rauchende Salpetersäure an der Stelle von gewöhnlicher an, so wird das Bittermandelöl sogleich heftig angegriffen. Es tritt eine starke Wärmeentwicklung ein, und wenn man der Lösung, bald nachdem diese eingetreten ist, Wasser zusetzt, scheiden sich gelbliche Oeltröpfchen ab, welche nicht mehr nach Bittermandelöl riechen, und nach einiger Zeit krystallinisch erstarren. Die so erhaltene Substanz ist ein Substitutionsproduct aus dem Bittermandelöl, entstanden durch Ersetzung von 1 Aequivalent Wasserstoff durch NO_4. Die Darstellung derselben gelingt leicht, wenn man das Bittermandelöl allmälig in kleinen Portionen zu der rauchenden Salpetersäure setzt, das Gemenge erkaltet, eine halbe oder ganze Stunde sich selbst überläfst, und dann Wasser zufügt.

An der Stelle von rauchender Salpetersäure kann man auch eine Mischung von gewöhnlicher Salpetersäure und Schwefelsäure anwenden. Man mischt die beiden Säuren im Ver-

hältnifs von 1 Volum Salpetersäure (von 132° D.) und 2 Volumen käuflicher Schwefelsäure, läfst die Mischung erkalten und setzt dann das Bittermandelöl zu. Damit dieses immer mit einem grofsen Ueberschufs von Säure in Berührung sey und vollständig umgewandelt werde, löst man es in dem 15- bis 20fachen Volum der Säuremischung. Man erkaltet das Gefäfs, in welchem die Einwirkung vor sich geht, damit diese nicht zu heftig werde, weil sonst das zuerst gebildete Substitutionsproduct zu Nitrobenzoësäure würde, und man verdünnt dann die saure Lösung mit dem 3- bis 4fachen Volum Wasser.

Wenn die öligen Tröpfchen der Substitutionsverbindung, welche auf die eine oder andere Art dargestellt wurde, erstarrt sind, was gewöhnlich nach zwei bis drei Tagen der Fall ist, wascht man sie mit kaltem Wasser und legt sie dann zwischen zwei Ziegelsteine, um sie von einer gelben ölartigen Substanz zu befreien, welche sie immer begleitet und häufig das Erstarren beträchtlich verzögert. Ich konnte die Bildung dieser Substanz nicht vermeiden, weder indem ich rectificirtes Bittermandelöl anwendete, noch indem ich das Mengenverhältnifs der Säure oder die Dauer der Einwirkung abänderte. Diese Substanz riecht stark und etwas knoblauchartig, und verursacht auf Papier gelbe Fettflecken. Man kann die krystallinische Masse als von dieser Substanz gröfstentheils befreit betrachten, wenn sie ihre gelbe Farbe verloren hat und zwischen Fliefspapier geprefst dieses nicht mehr befleckt. Dann löst man sie in wenig siedendem Alkohol; aus der Lösung scheidet sich bei dem Erkalten ein Theil der Verbindung als gelbliche, ölige, später krystallinisch erstarrende Masse ab, während in der Mutterlauge sich Krystalle bilden. Man kann auch die Substitutionsverbindung durch Lösen in siedendem Wasser krystallisiren; die bei dem Erkalten der Lösung sich bildenden Krystalle sind sehr weifs, weil die färbende Substanz vollständig gelöst bleibt, aber diese Operation ist etwas langwierig, wegen der

geringen Löslichkeit der Verbindung. Zweckmäfsiger wendet man als Lösungsmittel eine Mischung aus Wasser und Alkohol an.

Die neue Verbindung ergab bei der Analyse folgende Resultate :

	I.	II.	III.
Angewendete Substanz . .	0,378	0,348	0,391
Gebildetes Wasser . . .	0,117	0,114	0,120
Gebildete Kohlensäure . .	0,770	0,715	0,799.

0,314 Grm. Substanz gaben 24 Cubikcentimeter feuchtes Stickgas bei 8° und 768^{mm} Barometerstand.

Die hieraus folgende procentische Zusammensetzung stimmt mit derjenigen überein, welche sich aus der Formel $C_{14}H_5(NO_4)O_2$ ableitet :

	berechnet	gefunden		
		I.	II.	III.
Kohlenstoff	55,62	55,54	56,02	55,72
Wasserstoff	3,31	3,43	3,63	3,40
Stickstoff	9,27	9,42	9,42	9,42
Sauerstoff	31,80	31,61	31,83	31,46
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Diese Nitroverbindung steht zu der Nitrobenzoësäure in derselben Beziehung, wie das Bittermandelöl zu der Benzoësäure :

$$\underbrace{C_{14}H_6O_2}_{\text{Bittermandelöl.}} + 2\,O = \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure.}}$$

$$\underbrace{C_{14}H_5(NO_4)O_2}_{\text{Nitroverbindung.}} + 2\,O = \underbrace{C_{14}H_5(NO_4)O_4}_{\text{Nitrobenzoësäure.}}$$

Sie löst sich ziemlich leicht in siedendem Wasser, welches, wenn es damit gesättigt ist, bei dem Erkalten milchig wird und dann sich mit weifsen, dünnen, glänzenden Nadeln erfüllt. Sie ist in kaltem Wasser nur wenig löslich. Sie löst sich reichlich in Alkohol, namentlich in warmem, und ist auch in Aether

ziemlich löslich. Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure lösen sie leicht, ohne sie zu zersetzen. Die Lösung in Schwefelsäure zieht, sie selbst überlassen, allmälig Feuchtigkeit an, wird dadurch verdünnt und scheidet die Nitroverbindung in sehr schönen Blättchen ab, welche der Benzoësäure sehr ähnlich sind. Die kohlensauren Alkalien erhöhen die Löslichkeit dieser Verbindung nicht. Die ätzenden Alkalien bedingen hingegen, dafs sie sich sehr leicht löst, und verändern sie dabei zugleich in einer unten näher zu besprechenden Weise. Die Nitroverbindung schmeckt stechend, dem Bittermandelöl etwas ähnlich. Bei gewöhnlicher Temperatur riecht sie, wenn vollkommen rein, nicht merklich; ist sie mit der gelben ölartigen Substanz, welche sich bei ihrer Darstellung bildet, verunreinigt, so hat sie den durchdringenden Geruch dieser letzteren. Bei dem Erwärmen schmilzt sie leicht zu einer leichtbeweglichen farblosen Flüssigkeit, und stöfst etwas über der Temperatur, wobei sie schmilzt, Dämpfe aus, welche zuerst angenehm riechen, aber in gröfserer Menge eingeathmet stechend und reizend wirken.

Bringt man ein Thermometer in die geschmolzene und erkaltende Nitroverbindung, so beobachtet man, dafs sie bei 46° krystallinisch zu erstarren anfängt, und dafs die Temperatur stationär bleibt, wenn man die Erstarrung langsam vor sich gehen läfst; beschleunigt man die letztere hingegen dadurch, dafs man die Masse bewegt, so steigt das Thermometer auf 49°.

Bei hinlänglich erhöhter Temperatur kann diese Verbindung ohne Zersetzung verflüchtigt werden, namentlich wenn man nur kleine Mengen derselben dem Versuche unterwirft. Bei dem Sieden in Wasser theilt sie den Dämpfen desselben ihren Geruch mit, verflüchtigt sich aber nur in sehr kleiner Menge. In einem Oelbad in einem Gasstrom erwärmt, kann sie ohne Schwierigkeit überdestillirt werden. Sie verändert sich nicht

an der Luft, auch nicht in der Wärme. Bei erhöhter Temperatur entzündet sie sich und brennt mit rufsender Flamme.

Wird sie in krystallinischen Massen längere Zeit sich selbst überlassen, so überzieht sie sich an der Oberfläche mit schönen weifsen glänzenden Blättchen.

Was ihre Umwandlungen betrifft, zeigt diese Nitroverbindung die gröfste Analogie mit dem Bittermandelöl, von welchem sie sich ableitet, und sie ist fähig, alle die Umänderungen zu erleiden, welche dem Bittermandelöl eigenthümlich sind.

Oxydirende Substanzen verwandeln sie in Nitrobenzoësäure. Auch das Kali bringt diese Umwandlung hervor, und bewirkt sie schon durch Berührung bei gewöhnlicher Temperatur.

Das Chlor wirkt im directen Sonnenlicht auf sie ein; es bildet sich Salzsäure und eine gelbliche Flüssigkeit, welche die Chlornitroverbindung, $C_{14} H_4 Cl (NO_4) O_2$, ist.

Das Brom löst sich in der geschmolzenen Nitroverbindung, und es bildet sich eine dunkelrothe Flüssigkeit, welche bei dem Erkalten krystallinisch erstarrt; die erstarrte Masse löst sich in siedendem Wasser und liefert wieder die angewandte Nitroverbindung mit allen ihren characteristischen Eigenschaften. Bei erhöhter Temperatur scheint das Brom wie das Chlor zu wirken. Man mufs aber die Mischung sehr langsam erwärmen, um eine allzuheftige Einwirkung zu vermeiden, bei welcher letztern sich eine reichliche Menge von Bromwasserstoffsäure und eine braune harzartige Substanz bilden.

Schwefelwasserstoff bewirkt in der alkoholischen Lösung der Nitroverbindung einen Niederschlag, welcher die zweifach-geschwefelte Nitroverbindung, $C_{14} H_5 (NO_4) S_2$, ist.

Reducirende Substanzen wirken mit Leichtigkeit auf sie ein. Das Resultat ist verschieden, je nach der Art des angewendeten Reductionsmittels, aber es scheint nicht, dafs sich dabei basische Zersetzungsproducte bilden.

Das Ammoniak bildet damit Trinitro-Hydrobenzamid, $C_{42} H_{15} (NO_4)_3 N_2$, welches fähig ist, wie das Hydrobenzamid durch eine einfache Umlagerung der Atome eine eigenthümliche Base, das Trinitro-Amarin, zu bilden.

Concentrirte Blausäure löst die Nitroverbindung augenblicklich. Wenn man bald nach bewirkter Lösung die Flüssigkeit abdampft, so erhält man die angewendete Nitroverbindung mit ihren ursprünglichen Eigenschaften wieder. Ueberläfst man hingegen die Lösung während einigen Stunden sich selbst, so erhält man bei dem Abdampfen nicht mehr eine krystallinische Substanz, sondern es bleibt eine zähe Flüssigkeit, welche an der Luft sich nicht verändert und in heifsem Wasser löslich ist, aus welcher Lösung sie sich bei dem Erkalten in Tröpfchen abscheidet. Läfst man diese Substanz mit Salzsäure sieden, so bildet sich Chlorammonium zugleich mit einem andern in Wasser löslichen Körper.

Cyankalium wirkt augenblicklich auf die Nitroverbindung ein, und verwandelt sie in eine Substanz, welche von der ursprünglichen ganz und gar verschieden ist.

Harnstoff bildet mit der Nitroverbindung eine eigenthümliche Verbindung, welche vermuthlich der von Laurent und Gerhardt mit Bittermandelöl erhaltenen *) entspricht. Behufs der Darstellung der ersteren kann man den Harnstoff in die geschmolzene Nitroverbindung eintragen und gelinde erwärmen. Es entwickelt sich Wasser, und eine undurchsichtige Masse bildet sich, welche bei dem Erkalten erstarrt. Dieselbe ist wenig löslich in Alkohol; sie löst sich aber leicht bei dem Erwärmen in Alkohol, welcher mit Salzsäure versetzt ist, wobei sie die beiden Substanzen, aus welchen sie entstand, wieder bildet.

Die angezeigten Zersetzungen wurden bis jetzt noch nicht alle einer genaueren Untersuchung unterworfen, was ich in der

---

*) Diese Annal. LXXVI, 305.

Folge zu thun beabsichtige; doch habe ich einige von ihnen ziemlich ausführlich untersucht, und gehe jetzt dazu über, die dabei erhaltenen Resultate mitzutheilen.

Die neuen Körper, welche ich aus der Nitroverbindung erhalten habe, reproduciren im Allgemeinen mit Leichtigkeit die Substanz, aus welcher sie entstanden, unter günstigen Umständen verwandeln sie alle sich in Nitrobenzoësäure, und rasch erhitzt zersetzen sie sich unter Feuererscheinung.

Einwirkung oxydirender Substanzen.

Die Nitroverbindung zeigt nicht mehr die leichte Oxydirbarkeit, welche das Bittermandelöl auszeichnet. So absorbirt sie den Sauerstoff nicht direct, auch nicht bei dem Erwärmen; sie oxydirt sich jedoch mit Leichtigkeit, wenn man sie mit kräftigen Oxydationsmitteln, z. B. einer concentrirten Lösung von Chromsäure, behandelt. In diesem Falle löst sie sich auch in der Kälte unter starker Wärmeentwicklung; nach wenigen Minuten gesteht die Lösung zu einem krystallinischen Brei von Nitrobenzoësäure.

Die Umwandlung der Nitroverbindung in Nitrobenzoësäure hat auch statt, wenn man sie mit der Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure, welche zu ihrer Darstellung diente, erwärmt; so wie auch (wie schon oben angeführt), wenn man sie mit einer wässerigen oder alkoholischen Lösung von Kali zusammenbringt. Im letztern Fall erstreckt sich die Umwandlung jedoch nicht über die ganze angewendete Menge, sofern ein Theil derselben immer zu einer nicht weiter untersuchten gelblichen ölartigen Substanz wird. Es ist sehr merkwürdig, mit welcher Leichtigkeit das Kali in alkoholischer Lösung die Umwandlung bewirkt. Diese löst in der Kälte die Nitroverbindung auf, und nach wenigen Augenblicken gesteht die Lösung zu einer gallertartigen durchscheinenden Masse von nitrobenzoësaurem Kali, in welcher sich häufig warzenförmige Krystall-

massen dieses Salzes ausscheiden. Auch die verdünnte wässerige Kalilösung wirkt in dieser Weise, bedarf aber dazu der Unterstützung durch die Wärme.

Einwirkung reducirender Substanzen.

Schwefelammonium wirkt heftig auf die Nitroverbindung ein. Löst man diese in ammoniakhaltigem Alkohol, leitet in die Lösung einen Strom von Schwefelwasserstoff und erwärmt die Flüssigkeit, so erhält man am Boden des Gefäfses eine gelbliche halbflüssige Masse, welche eine grofse Menge von Schwefel einschliefst, der sich während der Einwirkung abgesetzt hat. Wenn man die überstehende alkoholische Lösung abgiefst und die zähe Masse mit Aether behandelt, löst sich die organische Verbindung auf und der Schwefel bleibt zurück. Bei dem Verdampfen des Aethers scheidet sich eine zähe röthliche Flüssigkeit ab, welche folgende Eigenschaften hat. Sie ist unlöslich in reinem Wasser und in solchem, welches mit Salzsäure angesäuert ist. Sie löst sich ziemlich leicht in heifsem Alkohol, enthält Schwefel und bildet bei dem Sieden mit Salpetersäure Schwefelsäure und eine gelbe harzartige Substanz. Auf einem Platinblech erhitzt brennt sie mit heller Flamme, und hinterläfst eine schwierig zu verbrennende Kohle. In einer Glasröhre erhitzt bläht sie sich unter Zersetzung auf und entwickelt Schwefelwasserstoff.

Wenn man als Reductionsmittel schwefligs. Ammoniak anwendet — von welchem durch Piria's schöne Untersuchungen *) bekannt ist, dafs es auf die organischen Nitroverbindungen mit Leichtigkeit einwirkt —, findet gleichfalls eine Zersetzung statt, und die Nitroverbindung wird zu einer Substanz, welche in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich ist, saurer Natur zu sein scheint und sich leicht zersetzt.

*) Diese Annalen LXXVIII, 31. D. R.

Einwirkung des Chlors.

Trocknes Chlor greift im diffusen Licht die Nitroverbindung nicht an, aber unter dem Einflufs der Sonnenstrahlen wirkt es schnell darauf ein, und verwandelt sie in eine gelbliche leichtbewegliche Flüssigkeit, welche mit Leichtigkeit destillirt werden kann. Diese Flüssigkeit ist schwerer als Wasser, welches sie zuerst weder löst noch verändert, aber sie allmälig in Nitrobenzoësäure verwandelt; Kali bildet damit nitrobenzoësaures Salz, und Ammoniak eine feste krystallisirbare Masse, welche alle Eigenschaften des Nitrobenzamids hat; jene Flüssigkeit besitzt überhaupt alle Eigenschaften derjenigen, welche Cahours *) durch Einwirkung des Phosphorchlorids auf Nitrobenzoësäure erhielt, und ist somit die aus dem Bittermandelöl sich ableitende Chlornitroverbindung, $C_{14} H_4 Cl (NO_4) O_2$.

Es war übrigens leicht vorauszusehen, dafs das Chlor bei seiner Einwirkung auf die Nitroverbindung dasselbe Product ergeben werde, welches die Einwirkung von Phosphorchlorid auf Nitrobenzoësäure ergiebt, sobald einmal festgestellt war, dafs bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Benzoësäure sich Chlorbenzoyl bildet.

Die Chlornitroverbindung hat einen Geruch, welcher sehr an den des Chlorbenzoyls erinnert, und wie die letztere Verbindung hat auch die erstere ein grofses Bestreben, ihren Gehalt an Chlor gegen andere Elemente oder Complexe von Elementen auszutauschen, so dafs sie angewendet werden kann, Verbindungen darzustellen, welche sich von der Nitrobenzoësäure ableiten, gleich wie das Chlorbenzoyl sich gut dazu eignet, um solche von der Benzoësäure sich ableitende hervorzubringen. Das Ammoniakgas verwandelt sie unter Erwärmung in einen festen Körper, Nitrobenzamid, und dieselbe Umwandlung geht auch durch das wässerige Ammoniak vor sich, wenigstens habe

*) Diese Annalen LXX, 42. D. R.

ich beobachtet, dafs auch mit diesem jene Verbindung zu einer festen und wie das Nitrobenzamid krystallisirbaren Substanz wird. — Starker Alkohol löst jene Verbindung unter beträchtlicher Wärmeentwicklung und Bildung von Salzsäure und Nitrobenzoësäureäther, welcher sich bei dem Abdampfen der Flüssigkeit in sehr schönen Krystallen abscheidet. Der Holzgeist löst sie gleichfalls unter Temperaturerhöhung, und die Lösung erfüllt sich bald mit weifsen Kryställchen von Nitrobenzoësäureholzäther. In Berührung mit wasserfreiem Anilin tritt eine lebhafte Reaction ein, Salzsäure entwickelt sich in Menge, eine beträchtliche Temperaturerhöhung findet statt, und es bildet sich ein fester Körper, welcher sich in Alkohol löst und in schönen glänzenden Nadeln krystallisirt. Dieser Körper läfst sich mit grofser Wahrscheinlichkeit als Nitrobenzanilid betrachten.

Das einzige Lösungsmittel, an dem ich keine zersetzende Wirkung auf die Chlornitroverbindung wahrnahm, ist der wasserfreie Aether, welcher sie bei dem Verdunsten in Tröpfchen zurückläfst, die alle Eigenschaften der angewendeten Verbindung haben, selbst wenn die Mischung beider Substanzen vorher bis zum Sieden erhitzt wurde.

Einwirkung des Schwefelwasserstoffs.

Löst man die Nitroverbindung in gewöhnlichem Alkohol, und leitet in die Lösung einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, so nimmt man zuerst keine Einwirkung wahr, aber bald darauf tritt Trübung ein, und ein weifsliches mehlartiges Pulver scheidet sich ab, dessen Menge sich bald ansehnlich vermehrt.

Diese Substanz ist die zweifach-geschwefelte Nitroverbindung, oder die Nitroverbindung, in welcher zwei Aequivalente Sauerstoff gegen zwei Aequivalente Schwefel durch die Einwirkung von zwei Aequivalenten Schwefelwasserstoff ausgewechselt worden sind. Der Vorgang läfst sich durch die Gleichung verdeutlichen :

$$C_{14} H_5 (NO_4) O_2 + 2 HS = C_4 H_5 (NO_4) S_2 + 2 HO.$$

Um das erhaltene Product zu reinigen und es der Analyse unterwerfen zu können, digerirte ich es mit lauem Alkohol, wusch es mit derselben Flüssigkeit und liefs es dann bei gewöhnlicher Temperatur trocknen. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen sind folgende :

	I.	II.	III.	IV.
Angewandte Substanz . .	0,259	0,302	0,396	0,226
Gebildete Kohlensäure . .	0,473	0,555	—	—
Gebildetes Wasser . . .	0,077	0,094	—	—
Gebildeter schwefels. Baryt	—	—	0,552	0,443

I. 0,329 Grm. Substanz gaben 24,5 Cubikcentimeter feuchtes Stickgas bei 14°,5 und 761mm Barometerstand.

II. 0,363 Grm. Substanz gaben 24,5 Cubikcentimeter feuchtes Stickgas bei 9° und 768mm Barometerstand.

Die Berechnung der procentischen Zusammensetzung und die Vergleichung mit der aus der Formel sich berechnenden ergiebt :

	berechnet	gefunden I.	gefunden II.	gefunden III.	gefunden IV.
Kohlenstoff	50,29	49,80	50,11	—	—
Wasserstoff	2,99	3,30	3,45	—	—
Stickstoff	8,38	8,74	8,27	—	—
Schwefel	19,18	—	—	19,22	18,67
Sauerstoff	19,16	—	—	—	—
	100,00.				

Die gefundenen Resultate stimmen mit den berechneten allerdings nicht so genau überein, als es wünschenswerth wäre; ich glaube diefs den Schwierigkeiten zuschreiben zu können, welche mit der Reinigung einer unlöslichen und unkrystallisirbaren Substanz verbunden sind.

Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf eine alkoholische Lösung der Nitroverbindung scheint als einziges Product die zweifach-geschwefelte Nitroverbindung zu ergeben, wenig-

stens erhält man bei dem Abdampfen des Alkohols, in welchem sich der Niederschlag abgeschieden hat, nur ganz unerhebliche Mengen von Rückstand. Die angeführten Analysen wurden mit den Producten von zwei verschiedenen Bereitungen angestellt.

Die zweifach-geschwefelte Nitroverbindung bildet ein leichtes grauliches Pulver, welches keinen bemerkbaren Geruch hat, aber zwischen den Fingern gerieben einen sehr unangenehmen und lange haftenden Geruch entwickelt; bei dem Reiben wird dasselbe electrisch. Sie löst sich nicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

In siedendem Wasser schmilzt sie und bildet undurchsichtige Tröpfchen; der Wasserdampf nimmt einen knoblauchartigen Geruch an. Siedender Alkohol läfst sie zusammenbacken, und Aether macht sie selbst bei gewöhnlicher Temperatur durchscheinend und zähe. — Schwefelsäure löst sie bei mäfsiger Wärme ohne sich zu schwärzen; die Lösung wird durch Wasser gefällt. Alkoholische Kalilösung löst sie selbst in der Kälte auf, und die Lösung läfst auf Zusatz von Wasser eine braune Substanz fallen.

Gewöhnliche Salpetersäure wirkt auf die zweifach-geschwefelte Nitroverbindung bei gelinder Erwärmung ein, und verwandelt sie zuerst in eine halbgeschmolzene und aufgeblähte Masse, aus welcher sich reichlich salpetrige Dämpfe entwickeln; dann löst sie sich vollständig auf. Bei dieser Einwirkung wird der ganze Gehalt an Schwefel in Schwefelsäure verwandelt, während zugleich die ursprüngliche Nitroverbindung wieder gebildet wird, und manchmal bildet sich zugleich auch Nitrobenzoësäure.

Rauchende Salpetersäure bewirkt diese Umwandlung auch in der Kälte, und zwar mit solcher Heftigkeit und Wärmeentwicklung, dafs man sich vor einer Art von Explosion in Acht nehmen mufs, wenn man den Versuch mit einer etwas ansehnlicheren Menge Substanz anstellt. Die Nitroverbindung,

welche hierbei wieder gebildet wird, scheidet sich bei dem Abkühlen der Flüssigkeit in Tröpfchen ab, welche nach dem Erstarren alle der Verbindung zukommenden Eigenschaften zeigen, wenn man sie zwischen Fliefspapier bringt, welches etwas gelbe, das Krystallisiren erschwerende Substanz aufsaugt.

Bemerkenswerth ist das Verhalten der in Rede stehenden Verbindung zu Ammoniak. Läfst man bei gewöhnlicher Temperatur einen Strom von Ammoniakgas über dieselbe streichen, so tritt sogleich eine reichliche Entwicklung von Schwefelwasserstoff ein. Die wässerige und die alkoholische Lösung des Ammoniaks wirken in gleicher Weise, und scheiden den Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff ab. Die Nitroverbindung verliert bei Einwirkung von Ammoniak — wie schon oben angezeigt wurde und weiter unten noch ausführlicher erörtert werden wird — ihren Sauerstoffgehalt, indem dieser mit dem Wasserstoff des Ammoniaks zu Wasser zusammentritt, und bildet Trinitro-Hydrobenzamid; die zweifach-geschwefelte Nitroverbindung, welche eine der ursprünglichen Nitroverbindung analoge Constitution besitzt, zeigt mit Ammoniak ein entsprechendes Verhalten, sofern sie Schwefelwasserstoff an der Stelle von Wasser entwickelt, und vermuthlich bildet sich hierbei ganz dasselbe Endproduct, nämlich Trinitro-Hydrobenzamid.

Einwirkung des Ammoniaks.

Das Ammoniak verwandelt, wie schon im Eingang dieser Abhandlung angeführt wurde, die Nitroverbindung in Trinitro-Hydrobenzamid, $C_{42}H_{15}(NO_4)_3N_2$. Um diese letztere Substanz darzustellen, pulvert man die Nitroverbindung und übergiefst sie mit ihrem 4- bis 5fachen Gewicht concentrirter Ammoniakflüssigkeit. Die Flüssigkeit wird trübe und milchig, und die feste Substanz bleibt ungelöst und nimmt ein flockiges Ansehen an. Nach Verlauf eines Tags kann die Einwirkung als beendigt angesehen werden, und der Absatz, welcher an dem Boden

des Gefäfses sich befindet, ist compact geworden; er ist Trinitro-Hydrobenzamid.

Die so erhaltene Substanz ist rothbraun gefärbt, wenn die angewendete Nitroverbindung nicht vollkommen rein war, aber jedenfalls kann man sie leicht reinigen, indem man sie zerreibt, mit kaltem Alkohol wascht und dann ein paarmal mit lauem Alkohol digeriren läfst. So erhält man das Trinitro-Hydrobenzamid in Form eines weifsen leichten Pulvers, welches mit blofsem Auge betrachtet nicht krystallinisch erscheint. Doch kann man es durch Lösen in siedendem Alkohol krystallinisch erhalten.

Die Analyse der krystallisirten Substanz ergab folgende Resultate :

	I.	II.	III.
Angewendete Substanz	0,330	0,164	0,269
Gebildetes Wasser	0,107	0,056	0,0885
Gebildete Kohlensäure	0,702	0,352	0,5765

I. 0,1995 Grm. Substanz gaben 27 Cubikcentimeter feuchtes Stickgas bei 10° und 767^{mm} Barometerstand.

II. 0,166 Grm. Substanz gaben 22,5 Cubikcentimeter feuchtes Stickgas bei 14° und 765^{mm} Barometerstand.

Daraus leitet sich ab für die procentische Zusammensetzung, verglichen mit der berechneten :

	berechnet	gefunden I.	gefunden II.	gefunden III.
Kohlenstoff	58,19	58,13	58,53	58,44
Wasserstoff	3,46	3,59	3,78	3,65
Stickstoff	16,16	16,43	16,11	16,27*)
Sauerstoff	22,19	21,85	21,58	21,64
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Das Trinitro-Hydrobenzamid bildet sich in allen Fällen, wo die Nitroverbindung mit Ammoniak zusammentrifft. Alkoho-

*) Mittel der beiden vorhergehenden Bestimmungen.

lische Ammoniaklösung wirkt gerade so wie wässerige. In diesem Falle tritt zuerst vollständige Lösung ein; nach nicht langer Zeit scheidet sich das Trinitro-Hydrobenzamid mit harzartigem Ansehen aus. Die unter II. angeführten analytischen Resultate sind mit so dargestellter Substanz erhalten worden. Auch Ammoniakgas bewirkt diese Umwandlung; es reicht hin, das Gas über die bis zu ihrem Schmelzpunkt erwärmte Nitroverbindung zu leiten, damit sich viel Wasser entwickle und eine halbglasige durchsichtige Masse sich bilde, welche in Berührung mit siedendem Alkohol undurchsichtig wird und sich dann auflöst; aus der Lösung scheidet sich bei dem Erkalten krystallisirtes Trinitro-Hydrobenzamid ab.

Ich habe bemerkt, dafs bei den verschiedenen Arten der Darstellung dieser Verbindung sich kein anderes Zersetzungsproduct bildet. Die Einwirkung des Ammoniaks auf die Nitroverbindung kann somit durch die Gleichung dargestellt werden:

$$3\ C_{14}\ H_5\ (NO_4)\ O_2 + 2\ N\ H_3 = C_{42}\ H_{15}\ (NO_4)_3\ N_2 + 6\ HO.$$

Die Nitroverbindung verhält sich bei dieser Zersetzung anders als das Bittermandelöl, aus welchem Laurent verschiedene Zersetzungsproducte erhielt, je nach den verschiedenen Umständen, unter welchen er das Ammoniak darauf einwirken liefs.

Das Trinitro-Hydrobenzamid ist unlöslich in Wasser, in Aether und in Terpenthinöl. Starker Alkohol löst bei dem Sieden eine kleine Menge davon auf, und scheidet es bei dem Erkalten in weifsen Flocken ab, welche aus sehr dünnen und glänzenden Nadeln zusammengesetzt sind. Nach dem Trocknen bilden diese Flocken eine leichte seidenglänzende Masse. Es ist geschmack- und geruchlos. Läfst man wässerigen Alkohol längere Zeit damit sieden, und verdampft die Flüssigkeit nach dem Abkühlen und Filtriren, so krystallisirt wieder die ursprüngliche Nitroverbindung; das Trinitro-Hydrobenzamid zersetzt sich also in alkoholischer Lösung in der Hitze, und bildet die Substanzen, aus welchen es entstand. Die Zersetzung geht

fast augenblicklich vor sich, wenn dem heifsen Alkohol, in welchem es suspendirt ist, eine Spur freier Säure zugesetzt wird; sie geht augenblicklich auch in der Kälte vor sich, wenn man Alkohol anwendet, welcher stark mit Salzsäure angesäuert ist.

Das Trinitro-Hydrobenzamid löst sich in der Kälte leicht in einer concentrirten Lösung von Chromsäure. Die Lösung ist von Wärmeentwicklung begleitet, und wenn eine gewisse Menge Substanz aufgelöst ist, gesteht die Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse. Die so erhaltenen Krystalle zeigen alle Eigenschaften der Nitrobenzoësäure.

Aber die bemerkenswertheste Umwandlung, welche die in Rede stehende Verbindung zeigt, ist die durch Einwirkung siedender verdünnter Kalilösung oder selbst durch blofse Erwärmung bewirkte. In diesem Falle bildet sich eine organische Base, deren Darstellung und Eigenschaften ich nun beschreiben will.

Umwandlung des Trinitro-Hydrobenzamids in eine neue Base.

Wenn man Trinitro-Hydrobenzamid zusammen mit einer verdünnten Kalilösung (aus 1 Volum Kalilauge von 46° B. und 50 Volumen Wasser) erwärmt, so ballt die Substanz zusammen und bildet eine harzartige halbflüssige braune Masse, welche bei dem Erkalten brüchig wird und keine der Eigenschaften der angewendeten Substanz mehr zeigt. Der so erhaltene Körper besteht zum gröfsten Theil aus einer Base, welche von einer kleinen Menge einer begleitenden braunen Substanz in folgender Weise befreit werden kann. Man löst das Product in heifsem starkem Alkohol, der mit etwas Aether gemischt ist, und setzt der Lösung Salzsäure zu; fast augenblicklich scheiden sich schwere und glänzende Nädelchen ab, welche das salzsaure Salz sind, und die Verunreinigungen bleiben in Lösung. Das salzsaure Salz wird gereinigt, indem man es mit lauem Alkohol digeriren läfst, und dann mit alkoholischer Ammoniaklösung

zersetzt; man verdampft den Alkohol, wascht den Rückstand mit Wasser bis er von Chlorammonium befreit ist, löst ihn dann in Alkohol und überläfst die Lösung der freiwilligen Verdunstung. Die neue Base scheidet sich an den Wandungen des Gefäfses in kleinen, weifsen, sehr harten Warzen ab.

Auf der Bildung dieses Körpers durch Einwirkung von Kali beruhte das zuerst von mir angewendete Verfahren, denselben darzustellen. Ich habe später gesehen, dafs sich dieselbe Umwandlung viel einfacher durch die blofse Wirkung der Wärme hervorbringen läfst. Das in einem Oelbad auf 125 bis 130° erwärmte Trinitro-Hydrobenzamid schmilzt unter Bildung einer zähen Substanz, welche bei dem Erkalten brüchig wird und die neue Base ist, welche letztere sich bildet, ohne dafs zugleich andere Substanzen entständen. Ich bedauere, jetzt noch keine vollständige Analyse dieser Base mittheilen zu können. Nach ihrer Bildungsweise, nach ihrem Stickstoffgehalt und nach dem, was ich über ihr salzsaures Salz anführen werde, kann indefs wohl über ihre Zusammensetzung kein Zweifel seyn. Sie ist isomer mit dem Trinitro-Hydrobenzamid, und mufs als Trinitro-Amarin betrachtet werden.

Bei der Bestimmung des Stickstoffgehalts erhielt ich von 0,202 Grm. Substanz 28 Cubikcentimeter feuchtes Stickgas bei 19° und 766^{mm} Barometerstand :

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	58,19	—
Wasserstoff	3,46	—
Stickstoff	16,16	16,05
Sauerstoff	22,19	—

Das Trinitro-Amarin erleidet in siedendem Wasser anfangendes Schmelzen und löst sich in geringer Menge. Die Lösung reagirt schwach aber deutlich alkalisch. Es löst sich leicht in siedendem starkem Alkohol, und scheidet sich bei dem Erkalten ab ohne zu krystallisiren; bei langsamem Verdunsten

erhält man es, wie oben bemerkt, krystallinisch. In Aether löst es sich ziemlich leicht; bei dem Erkalten scheidet es sich in Form eines leichten Pulvers ab. Das beste Lösungsmittel dafür ist eine Mischung von Alkohol und Aether.

Die alkoholische Lösung hat einen sehr bitteren Geschmack, welcher auf Zusatz eines Tropfens Säure noch bitterer wird. Auf Zusatz von Platinchlorid scheiden sich daraus gelbe schwere Warzen ab, welche sich selbst in vielem siedendem Alkohol nicht lösen. Die Lösung wird auch durch Quecksilberchlorid gefällt, und der Niederschlag scheint krystallinisch erhalten werden zu können. Von den Salzen dieser Base habe ich nur das salzsaure und das salpetersaure untersucht. Sie sind wenig löslich. Das salpetersaure Salz ist löslicher als das salzsaure, und krystallisirt aus seiner heifsen alkoholischen Lösung in Nädelchen.

Das salzsaure Salz bildet sich, wenn man Salzsäure zu einer alkoholischen Lösung der Base setzt, und scheidet sich in sehr schönen glänzenden Nadeln aus. Es ist unlöslich in Wasser und fast unlöslich in kaltem Alkohol. Nur sehr starker und siedender Alkohol löst es in geringer Menge, und aus der erkaltenden Lösung krystallisirt es in zusammengewachsenen kleinen Nadeln.

Zur Bestimmung des Chlorgehalts zersetzte ich dieses Salz mit alkoholischer Ammoniaklösung, verdampfte die Flüssigkeit zur Trockne, zog aus dem Rückstand das Chlorammonium mit Wasser vollständig aus, und fällte das Waschwasser mit salpetersaurem Silberoxyd.

Ich wünschte, eine vollständige Analyse des Salzes mittheilen zu können, aber die mir bleibende Menge desselben reichte kaum für zwei Analysen hin, und diese konnte ich nicht zu Ende führen, weil die Verbrennung der organischen Substanz jedesmal zu rasch vor sich ging.

0,521 Grm. Substanz gaben auf die eben angeführte Weise 0,150 Chlorsilber.

0,1985 Grm. Substanz gaben 25,5 Cubikcentimeter feuchtes Stickgas bei 17°,5 und 765^mm Barometerstand.

Die hieraus sich ableitenden Zahlen stimmen mit denjenigen, welche sich aus der Formel C_{42} H_{15} N_3 O_{12}, HCl berechnen.

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	53,84	—
Wasserstoff	3,40	—
Stickstoff	14,90	15,03
Chlor	7,56	7,11
Sauerstoff	20,29	—
	100,00.	

Das Trinitro-Amarin wäre, wie es mir scheint, die einzige unter den bekannten organischen Basen, welche durch Substitution von 3 Aequivalenten NO_4 an die Stelle von 3 Aequivalenten Wasserstoff entstanden ist, und es ist bemerkenswerth, wie bei dieser Vertretung von 3 Aequivalenten Wasserstoff durch 3 Aequivalente des bei weitem complicirteren Körpers NO_4 sich doch die basischen Eigenschaften der Verbindung unverändert erhalten. Ich hoffe in Kurzem auf die Untersuchung dieser Substanz zurückzukommen, um ihre Eigenschaften genauer festzustellen und namentlich zu bestimmen, welche Umwandlungen sie durch den Einflufs reducirender Substanzen erleidet.

Ehe ich schliefse, will ich noch eine Bemerkung machen, zu welcher ich durch die zweifache Art der Bildung des Trinitro-Amarins veranlafst werde. Eine seiner Bildungsweisen — die auf der Einwirkung verdünnter Kalilösung auf das Trinitro-Hydrobenzamid beruhende — hat es gemein mit dem Furfurin und mit dem Amarin. Die Analogie, welche sich in den Eigenschaften des Trinitro-Hydrobenzamids, des Furfuramids und des Hydrobenzamids zeigt, läfst vermuthen, dafs diese drei Substanzen unter dem Einflufs der Wärme sich in gleicher Art verändern und auf diese einfache Weise zu Basen werden. Die nahen Beziehungen, welche zwischen allen Hydramiden statt-

finden, lassen mich die Hoffnung hegen, sie alle durch die Einwirkung der Wärme in Basen zu verwandeln. Ich bin so eben damit beschäftigt, experimentell zu prüfen, ob diese Hoffnung verwirklicht werden kann.

Aus dem hier Mitgetheilten lassen sich folgende Schlufsfolgerungen ziehen :

1) Dafs das Bittermandelöl (Benzoylwasserstoff) mit rauchender Salpetersäure oder einer Mischung von gewöhnlicher Salpetersäure und Schwefelsäure ein Product bildet, in welchem sich 1 Aequivalent NO_4 an der Stelle von 1 Aequivalent Wasserstoff befindet.

2) Dafs dieses neue Product in einer wahrhaft wunderbaren Weise die hauptsächlichsten Eigenschaften des Typus beibehält, und fähig ist, die vielfachen und mannichfaltigen Umwandlungen der ursprünglichen Verbindung (des Benzoylwasserstoffs) gleichfalls zu erleiden, wie man aus der Vergleichung der aus dem Benzoylwasserstoff und der aus der Nitroverbindung sich ableitenden Substanzen ersehen kann :

$C_{14}H_6O_2$	Benzoylwasserstoff.	$C_{14}H_5(NO_4)O_2$	Nitroverbindung.
$C_{14}H_5ClO_2$	Chlorbenzoyl.	$C_{14}H_4Cl(NO_4)O_2$	Chlornitroverbindung.
$C_{14}H_6S_2$	zweifach-geschwefelter Benzoylwasserstoff.	$C_{14}H_5(NO_4)S_2$	zweifach-geschwefelte Nitroverbindung.
$C_{14}H_6O_4$	Benzoësäure.	$C_{14}H_5(NO_4)O_4$	Nitrobenzoësäure.
$C_{42}H_{18}N_2$	Hydrobenzamid.	$C_{42}H_{15}(NO_4)_3N_2$	Trinitro-Hydrobenzamid.
$C_{42}H_{18}N_2$	Amarin.	$C_{42}H_{15}N_5O_{12}$	Trinitro-Amarin.
$C_{42}H_{18}N_2$, HCl	salzs. Amarin.	$C_{42}H_{15}N_5O_{12}$, HCl,	salzs. Trinitro-Amarin.

3) Dafs die Producte, welche sich aus der Nitroverbindung ableiten, mit denjenigen, welche sich aus dem Bittermandelöl (Benzoylwasserstoff) ableiten, die gröfste Aehnlichkeit

in den physikalischen Eigenschaften, den Verbindungen und den Zersetzungen zeigen, so wie auch in denjenigen Fällen, wo die Umwandlung auf einer einfachen Umlagerung der Molekule beruht.

Untersuchungen über das Chlorcyan;

von *A. Wurtz* *).

Man kennt mehrere isomere Zustände des Chlorcyans. In allen Lehrbüchern findet man die Beschreibung der Darstellung und der Eigenschaften eines gasförmigen Chlorcyans, welches man gewöhnlich durch Behandlung von feuchtem Cyanquecksilber mit Chlor erhält. Nach Sérrullas ist dieses Chlorcyan C_2NCl ein Gas, welches sich in einer Kältemischung zu einer Flüssigkeit verdichtet.

Die bei einer solchen niedrigen Temperatur verdichtete Flüssigkeit siedet bei — 12°, und bleibt bei + 20° nur unter dem Druck von vier Atmosphären flüssig. Sie verwandelt sich bei dem Aufbewahren in verschlossenen Röhren allmälig in festes Chlorcyan. Persoz, welcher die interessante Beobachtung machte, dafs das Chlorcyan C_2 NCl sich von freien Stücken in festes Chlorcyan C_6 N_3 Cl_3 umwandelt, bemerkte zu derselben Zeit, dafs diese Umwandlung selten ganz vollständig vor sich geht, und dafs fast immer über den Krystallen von festem Chlorcyan eine schwere Flüssigkeit von ölartiger Consistenz und reizendem Geruche bleibt, welche mehrere Chemiker als eine dritte isomere Modification des Chlorcyans betrachten.

---

*) Journ. de pharm. et de chim. [3] XX, 14. Nach einer schon vor längerer Zeit erschienenen vorläufigen Anzeige von Wurtz wurden schon früher in diesen Annalen Bd. LXIV, S. 307 kurze Notizen über einige der oben erwähnten Verbindungen mitgetheilt. D. R.

Ich habe schon vor einigen Jahren zahlreiche Versuche über das Chlorcyan C_2NCl angestellt, und konnte mich überzeugen, dafs die chemische Geschichte dieses Körpers einige dunkle, wenn nicht zweifelhafte Punkte darbietet, welche ich in dem Folgenden anzeigen will. Die beschwerliche Arbeit, welche ich unternommen habe, wurde mehrmals unterbrochen und wieder aufgenommen. Ich veröffentliche sie jetzt mit einigen Lücken, welche leicht wahrzunehmen und wohl auch auszufüllen sind.

Gay-Lussac erhielt zuerst das Chlorcyan C_2NCl, indem er verdünnte und erkaltete Blausäure mit Chlor behandelte und dann die Flüssigkeit bei gelinder Wärme der Destillation unterwarf. Bei dieser Art der Darstellung begegnete es mir einmal, an dem Hals der Retorte, in welcher ich die Blausäure mit Chlor sättigte, eine rechtwinklig gebogene Röhre anzubringen, welche in einen mit Wasser von 0° theilweise gefüllten Kolben tauchte. Nach beendigtem Versuch fand ich in diesem vorgelegten Kolben zwei Flüssigkeiten, welche sich in zwei Schichten geschieden hatten. Die obere vollkommen farblose Schichte stiefs einen starken Geruch nach Chlorcyan aus; die untere Schichte enthielt Wasser. Da ich nicht glauben konnte, dafs das gasförmige Chlorcyan sich bei 0° verdichten und flüssig erhalten könne, glaubte ich, es mit einer neuen Verbindung zu thun zu haben. Die obere Schichte wurde durch Decanthiren getrennt, mit etwas Wasser von 0° geschüttelt und dann über Chlorcalcium destillirt.

Ich erhielt so eine vollkommen farblose, stark nach Chlorcyan riechende, entzündliche und an der Luft mit violetter Flamme brennende Flüssigkeit, welche bei etwa 20° siedet. Es ist unmöglich, diese Flüssigkeit in einer gewöhnlichen Kältemischung zum Krystallisiren zu bringen, aber in einem Gemenge von fester Kohlensäure und Aether erstarrt sie vollkommen. Wenn sie ganz auf die Art, welche ich angab, dargestellt

wurde, erhält sie sich jahrelang ohne sich zu färben oder Krystalle abzuscheiden. Sie ist specifisch leichter als Wasser; eine grofse Menge dieses letztern zersetzt sie und entzieht ihr dabei Blausäure. In einer Atmosphäre von Chlorgas verwandelt sie sich von einem Tag zum andern in festes Chlorcyan, welches an den Wandungen des Gefäfses in sehr grofsen und wohlausgebildeten Krystallen anhaftet. Das Brom wirkt mit Heftigkeit auf diese Verbindung ein, und verwandelt sie rasch in eine halbfeste Masse, die bei dem Erwärmen bei niedrigerer Temperatur Bromcyan Cy Br, bei höherer Temperatur festes Chlorcyan Cy_3 Cl_3 entwickelt.

Ich habe diese Darstellung oft wiederholt und immer eine Flüssigkeit erhalten, welche die angegebenen Eigenschaften zeigte. Bisweilen begnügte ich mich, Chlor in Blausäure von mittlerer Concentration, welche auf 0° erkaltet war, zu leiten. Zu einem gewissen Zeitpunkt scheidet sich aus der Lösung eine oben aufschwimmende Flüssigkeitsschichte ab, welche man nur mit einer kleinen Menge eiskalten Wassers zu waschen braucht, um ein Product von allen oben angegebenen Eigenschaften zu erhalten. Ich habe zahlreiche Analysen mit diesem Product angestellt, welches ich als Chlorcyanwasserstoff (Chlorohydrure de cyanogène) benannt habe, und welches ich jetzt als eine wenig beständige Verbindung von Chlorcyan mit Cyanwasserstoff betrachte, die 2 CyCl, CyH enthält *). Die Art der Dar-

*) Es folgen hier einige der Analysen, welche ich mit diesem Product anstellte :

1) 0,471	Substanz	gaben	0,410	Kohlensäure	und	0,030	Wasser.
2) 0,434	„	„	0,375	„	„	0,025	„
3) 0,336	„	„	0,2975	„	„	0,030	„
4) 0,547	„	„	0,463	„	„	0,032	„
5) 0,600	„	„	1,170	Chlorsilber.			
6) 0,2435	„	„	0,455	„			
7) 0,670	„	„	1,336	„			
8) 0,245	„	„	0,473	„			

stellung dieser Substanz, die Waschungen welchen man sie unterwirft, die Einwirkung des Chlors und des Broms, die Leichtigkeit, womit sie sich ohne sich zu schwärzen aufbewahren läfst, scheinen die Ansicht auszuschliefsen, dafs man es hier mit einem Gemenge und nicht mit einer Verbindung zu thun habe. Aber die Verbindung, welche sich in einem gewissen Zeitpunkt aus der wässerigen Flüssigkeit, in welcher sie sich bildete, abscheidet, ist nur wenig beständig, denn eine grofse Menge Wasser zerlegt sie unter Entziehung von Cyanwasserstoff. Wie dem auch sey, wenn man diese Substanz mit Quecksilberoxyd behandelt, so entzieht man ihr mit Leichtigkeit den Cyanwasserstoff, und es scheidet sich alsdann Chlorcyan ab, welches man sehr leicht reinigen kann und das bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist.

Um dieses Chlorcyan rein darzustellen, leitet man langsam Chlorgas in verdünnte Blausäure, welche sorgfältig auf 0° er-

---

9) 0,310 Grm. gaben 71,5 Cubikcentimeter Stickgas bei 8° und 764mm Barometerstand.

10) 0,262 Grm. gaben 64 Cubikcentimeter Stickgas bei 12°,5 und 764mm Barometerstand.

	gefunden									
	1)	2)	3)	4)	5)	6)	7)	8)	9)	10)
Kohlenstoff	23,7	23,5	24,1	23,0	—	—	—	—	—	—
Wasserstoff	0,7	0,6	0,9	0,6	—	—	—	—	—	—
Chlor	—	—	—	—	48,1	46,0	49,2	47,4	—	—
Stickstoff	—	—	—	—	—	—	—	—	27,9	28,0

Die Formel 2 Cy Cl, HCy verlangt:

C_6	36	24,00
H	1	0,66
Cl_2	71	47,33
N_3	42	28,01
	150	100,00.

Wie man sieht, sind diese Analysen nicht hinlänglich genau und unter sich übereinstimmend, dafs man annehmen könnte, das Product, dessen Zusammensetzung sie ausdrücken, habe den Character einer beständigen Verbindung.

kaltet wird. Nach einiger Zeit scheidet sich aus der Flüssigkeit eine specifisch leichtere Schicht der so eben beschriebenen Verbindung ab. Wenn der Strom von Chlorgas zu rasch durchgeleitet wird, könnte ein Theil des Products mit übergehen, aber leicht in einer erkalteten Vorlage condensirt werden. Sowie das Chlor ohne absorbirt zu werden hindurchstreicht, vereinigt man die in der Vorlage condensirte Flüssigkeit mit der aus der Blausäure abgeschiedenen Schichte, wascht sie mit etwas eiskaltem Wasser und behandelt sie mit einem Ueberschufs von rothem Quecksilberoxyd, wobei man Sorge trägt, den Kolben, in welchem diese Behandlung vor sich geht, durch eine Kältemischung abzukühlen. Denn es ereignet sich manchmal, dafs die Einwirkung zwischen dem chlorhaltigen Product und dem Quecksilberoxyd so heftig vor sich geht, dafs eine theilweise Reduction des Quecksilberoxyds erfolgt, welches dabei grau wird. Um die Darstellung zu vollenden, bleibt nur übrig, das Chlorcyan durch Zusatz von Chlorcalcium in dem Kolben selbst, in welchem man mit Quecksilberoxyd behandelte, zu trocknen, und es dann zu destilliren, wobei man die Dämpfe durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre streichen läfst. Das so gereinigte Chlorcyan verdichtet sich in einem auf 0° erkalteten Kolben leicht. Im reinen Zustand ist es eine sehr bewegliche, vollkommen farblose und sehr reizend riechende Flüssigkeit, schwerer als Wasser, in welchem es wenig löslich ist. Es krystallisirt bei einigen (5 bis 6) Graden unter Null; es siedet bei + 15°,5. Sein Dampf ist nicht entzündlich. Wenn es nach dem angegebenen Verfahren dargestellt wurde, läfst es sich jahrelang ohne Veränderung aufbewahren; es bleibt vollkommen klar, ohne in die feste Modification $C_6 N_3 Cl_3$ überzugehen. Begnügt man sich hingegen, es so darzustellen, dafs man einen *Ueberschufs* von Chlor in verdünnte Blausäure einleitet und die sich abscheidende, gewöhnlich gelb gefärbte Flüssigkeit einfach destillirt, ohne sie zu waschen und mit Quecksilberoxyd

zu behandeln, so erhält man ein unreines Product, welches sich leicht in Krystalle von festem Chlorcyan verwandelt. Dasselbe ist der Fall mit dem Chlorcyan, welches man durch Behandlung von trockenem Cyanquecksilber mit Chlor erhält; die gelbe Flüssigkeit, welche sich in der Vorlage condensirt, verwandelt sich schnell, manchmal von einem Tag zum andern, in festes Chlorcyan. Ich habe beobachtet, dafs man dem so dargestellten unreinen Chlorcyan durch Waschen (wobei das überschüssige Chlor und vielleicht eine geringe Menge festen Chlorcyans, die es schon enthalten kann, entfernt) die Eigenschaft nehmen kann, sich in die isomere Modification $C_6 N_3 Cl_3$ zu verwandeln.

Wie dem auch sey, die Zusammensetzung des unter 15° flüssigen Chlorcyans ist durch die Formel $C_2 NCl$ ausgedrückt, welche aus folgenden Analysen hervorgeht *) :

1) 0,485 Substanz gaben 0,350 Kohlensäure.

2) 0,666 „ „ 0,481 „

3) 0,472 „ „ 1,096 Chlorsilber.

4) 0,6615 Substanz gaben 125,5 Cubikcentimeter Stickgas bei 13° und 760mm Barometerstand.

Diese Resultate geben, für 100 berechnet :

---

*) Um Substanzen von solcher Flüchtigkeit wie das Chlorcyan mittelst Kupferoxyd zu analysiren, mufs man sie in Glaskügelchen bringen, die in lange Haarröhrchen auslaufen, und die Mündung der letztern mit kleinen Stöpseln von geschmolzenem Wachs verschliefsen. Man kann das Gewicht dieses Wachses leicht bis auf ½ Milligramm genau bestimmen, und somit auch die Anzahl Milligramme Kohlensäure und Wasser, die man von den bei der Verbrennung erhaltenen Resultaten abziehen mufs. Die so zugerichteten Glaskügelchen werden in die Verbrennungsröhre in der Art gebracht, dafs ihr verschlossenes Ende die Wandung der Röhre berührt und die Annäherung einer glühenden Kohle hinreicht, sofort das Wachs zu schmelzen und den Dampf entweichen zu lassen. Die Stelle der Verbrennungsröhre, wo sich das Glaskügelchen befindet, mufs während dieser Operation, und so oft die Verbrennung zu rasch vor sich geht, mit Eis abgekühlt werden.

	gefunden				berechnet		
	1)	2)	3)	4)			
Kohlenstoff	19,67	19,68	—	—	C_2	12	19,52
Stickstoff	—	—	—	22,24	N	14	22,76
Chlor	—	—	57,72	—	Cl	35,5	57,72
						61,5	100,00

Einwirkung des Chlorcyans auf Alkohol.

Das Chlorcyan löst sich in jedem Verhältnifs in Alkohol, ohne unmittelbar auf diesen einzuwirken. Aber wenn man die Lösung während mehrerer Tage sich selbst überläfst, so setzen sich bald Krystalle von Chlorammonium ab, deren Menge sich fortwährend vermehrt. Manchmal tritt die Einwirkung plötzlich ein, und wird dann so heftig, dafs sie das Gefäfs zertrümmert, in welchem die Lösung eingeschlossen ist. Die Einwirkung wird durch die Gegenwart einer gewissen Menge Wasser begünstigt. Es reicht hin, den wässerigen, mit Chlorcyan gesättigten Alkohol in Kolben einzuschliefsen, deren langer Hals vor der Lampe zugeschmolzen ist, und diese Kolben dem Sonnenlicht auszusetzen oder in ein auf 80° erwärmtes Wasserbad einzutauchen, damit die Einwirkung schnell vor sich gehe. Bis zu dem andern Tage erfüllt sich die Flüssigkeit mit Krystallen von Chlorammonium; der starke Geruch nach Chlorcyan verschwindet und an seiner Stelle tritt ein eigenthümlicher ätherartiger auf. Die Flüssigkeit enthält alsdann drei Substanzen gelöst: eine kleine Menge Chloräthyl, Urethan und Kohlensäureäther. Nachdem man das Chlorammonium durch Abfiltriren beseitigt hat, unterwirft man die Flüssigkeit der Destillation, und fängt das zwischen 90 und 130° Uebergehende besonders auf. Bei dieser Destillation scheidet sich gewöhnlich eine neue Menge Chlorammonium ab, welche man zweckmäfsig beseitigt, weil sie in der Flüssigkeit stofsweises Kochen hervorbringt.

Wenn der Siedepunkt der Flüssigkeit einmal bis auf 130°

gestiegen ist, erhebt er sich rasch bis gegen 180°. Es verdichtet sich dann in dem Hals der Retorte oder in der Vorlage eine feste, vollkommen weifse Substanz in grofsen blätterigen Krystallen. Diese Substanz zeigt alle Eigenschaften des Urethans. Sie siedet gegen 180° und destillirt unzersetzt über; sie zeichnet sich durch ihre bemerkenswerthe Neigung aus, Krystalle von grofser Schönheit zu bilden. Bei der Analyse gaben 0,280 Grm. Substanz 0,411 Kohlensäure und 0,198 Wasser; in 100 Theilen:

	gefunden		berechnet	
Kohlenstoff	40,03	C_6	36	40,44
Wasserstoff	7,84	H_7	7	7,86
Stickstoff	—	N	14	15,73
Sauerstoff	—	O_4	32	35,97
			89	100,00.

Diese Substanz besitzt also die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Urethans. Um alle Zweifel in dieser Beziehung zu beseitigen, habe ich die Dampfdichte der von mir erhaltenen Substanz bestimmt; der Versuch ergab folgende Resultate:

Gewichtsüberschufs des Ballons .	0,210 Gramm
Räumlichkeit des Ballons . . .	197,5 Cubikcentimeter
Zurückgebliebene Luft.	2 „
Temperatur des Dampfs	203°
Temperatur der Luft	14°
Barometerstand	756 Millimeter.

Diese Daten ergeben die Dampfdichte der untersuchten Substanz = 3,13. Dumas hatte sie = 3,14 gefunden; die Rechnung erfordert 3,085.

Die Flüssigkeit, welche bei der Destillation zwischen 80° und 130° überging und besonders aufgefangen wurde, enthält Alkohol und Kohlensäureäther.

Wenn diese Flüssigkeit nicht zuviel Alkohol enthält, trübt sie sich auf Zusatz einer gewissen Menge Wasser, und es

scheidet sich eine Schichte einer ätherischen Flüssigkeit ab, welche leichter ist als Wasser und angenehm riecht. Wird die letztere Flüssigkeit der Destillation unterworfen, so erhebt sich ihr Siedepunkt allmälig von 80 auf 125°. Fängt man dasjenige, was über 120° übergeht, besonders auf, so läfst sich leicht erkennen, dafs dieses Destillat Kohlensäureäther ist. Nach dem Geruch, nach dem bei 126° liegenden Siedepunkt und nach der Zusammensetzung ist es mit Kohlensäureäther identisch; die folgenden Analysen lassen hierüber keinen Zweifel.

I. 0,363 Substanz gaben 0,675 Kohlensäure und 0,272 Wasser.
II. 0,4035 „ „ 0,750 „ „ 0,315 „

In 100 Theilen :

	gefunden		berechnet		
	I.	II.			
Kohlenstoff	50,70	50,68	C_{10}	60	50,81
Wasserstoff	8,31	8,66	H_{10}	10	8,47
Sauerstoff	—	—	O_6	48	40,27
				118	100,00.

Nach dem Vorhergehenden läfst sich die Einwirkung des Chlorcyans auf den Alkohol durch folgende Formeln ausdrücken :

$$1)\ \underbrace{C_2NCl}_{\text{Chlorcyan.}} + \underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol.}} + 2\,HO = \underbrace{C_6H_7NO_4}_{\text{Urethan.}} + HCl$$

Die Chlorwasserstoffsäure kann auf einen andern Theil des Alkohols einwirken, und die Bildung einer gewissen Menge Chloräthyl veranlassen.

$$2)\ \underbrace{C_2NCl}_{\text{Chlorcyan.}} + \underbrace{2\,C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol.}} + 2\,HO = \underbrace{C_{10}H_{10}O_6}_{\text{Kohlensäureäther.}} + \underbrace{H_4NCl}_{\text{Chlorammonium.}}$$

Einwirkung des Chlorcyans auf den Amylalkohol *).

Chlorcyan wird durch Amylalkohol rasch absorbirt und

*) Bezüglich der Einwirkung des Chlorcyans auf den Holzgeist vergl. Echevarria's Untersuchung in diesen Annalen LXXIX, 110. D. R.

wirkt auf diesen Körper wie auf den gewöhnlichen Alkohol ein. Bis zu dem andern Tage bräunt sich die Flüssigkeit, und Chlorammonium scheidet sich reichlich aus. Unterwirft man die Flüssigkeit nun der Destillation, so kann man leicht zwei Producte isoliren: Chloramyl, welches gegen 100° siedet, und Amylurethan, welches erst bei 220° übergeht. Das bei der Destillation zuletzt Uebergehende wird zu einer festen Masse, welche man leicht durch Krystallisirenlassen aus Alkohol vollkommen rein erhält. Sie ist Amylurethan, welches zuerst durch Medlock durch Einwirkung von Ammoniak auf chlorkohlens. Amyloxyd erhalten wurde. Man kann leicht grofse Mengen dieser Substanz durch Einwirkung von Chlorcyan auf Amylalkohol darstellen; die Bildung von kohlens. Amyloxyd bei dieser Einwirkung konnte ich nicht nachweisen.

Diese Substanz, deren Zusammensetzung $C_{12}H_{13}NO_4$ ist und welche mit dem Leucin isomer ist, ergab bei der Analyse folgende Resultate.

0,480 Grm. Amylurethan gaben 0,436 Wasser und 0,965 Kohlensäure.

0,433 Substanz gaben bei dem Zersetzen mit Natron-Kalk eine Menge Ammoniak, welche 59,5 Raumtheilen einer Lösung von Zuckerkalk äquivalent war, von der 224 Raumtheile 0,6125 Schwefelsäurehydrat SO_3, HO neutralisirten.

In 100 Theilen:

	gefunden		berechnet	
Kohlenstoff	54,81	C_{12}	72	54,96
Wasserstoff	10,08	H_{13}	13	9,92
Stickstoff	10,71	N	14	10,70
Sauerstoff	—	O_4	32	24,42
			131	100,00.

Zusammenstellung einiger Untersuchungen über die bei der Verdauung wirksamen Flüssigkeiten.

(Schlufs der im vorhergehenden Hefte begonnenen Zusammenstellung.)

III. Ueber die Function der Galle, von Reinhold Schellbach.

Ueber den Dienst, welchen die Galle im thierischen Organismus versieht, stehen sich bis jetzt zwei, auf Versuche mit Gallenfisteln an Hunden gestützte Ansichten gegenüber. Die eine, welche von Schwann *) ausgeht, dessen Hunde nach der Anlegung der Gallenfisteln bald abmagerten und starben, stellt die Galle als ein zum Leben nothwendiges Secret hin; die andere, von Blondlot **), dessen Hund 3 Monate nach der Operation, als er getödtet wurde, wieder so kräftig wie vorher war, obgleich er in den ersten 14 Tagen sehr abmagerte, betrachtet die Galle als ein Excret. Blondlot wiefs indessen durch die Section nicht nach, dafs die Verbindung der Gallenblase mit dem Darm (Ductus choledochus) nicht wieder hergestellt war.

Neue Versuche von Schwann und von Nasse klärten die Sache nicht auf. Nasse beobachtete an einem Hunde, der noch 6 Monate nach der Operation lebte, eine vermehrte Gefräfsigkeit.

Bidder beobachtete 1849 2 Hunde, von denen der eine 28, der andere, der täglich 200 Grm. Fleisch bekam, 34 Tage nach der Operation starb, und die während dieser Zeit um die Hälfte an Gewicht abgenommen hatten.

Der Verfasser beobachtete 6 Hunde mit Gallenfisteln, allein

---

*) Versuche, um auszumitteln, ob die Galle etc. Müller's Archiv 1844.

**) Essai sur les fonctions du foie. Paris 1846. p. 55 u. ff.

er bespricht in der Abhandlung blofs die von einem derselben, an dem die meisten und genauesten Beobachtungen gemacht wurden, erhaltenen Resultate. Obgleich diesem Hunde vorher die Milz exstirpirt worden war, so war derselbe doch als normal zu betrachten, da aus mehreren aufserdem angestellten Versuchen hervorging, dafs dieses Organ keinen wesentlichen Einflufs auf die Gallensecretion ausübe *).

Die Geschichte des Hundes von dem Zeitpunkte an, wo er zu wissenschaftlichen Versuchen diente, ist folgende :

Am 1. Februar wurde dem Hunde die Milz ausgeschnitten, die 20,1 Grm. wog. Die Wunde heilte bald und der Hund befand sich wohl. Am 14. Februar wurde er gewogen und sein Gewicht betrug 5,791 Kilogramm.

Am 15. Februar, an welchem Tage die Magenfistel angelegt wurde, wog er 5,580 Kilogramm. Die Operation wurde nach Bidder's Methode gemacht. Es wird durch einen Schnitt von dem Processus xyphoideus (Ende des Brustbeins) aus, in der Mitte des Leibes nach unten (in der Linea alba) die Bauchhöhle geöffnet und zuerst der Ductus choledochus durch Hervorziehen des Duodenums aufgesucht und so hoch als möglich mit einem Seidenfaden unterbunden. Unterhalb der Ligatur

*) Zum Beweise hierfür führt der Verfasser folgende Analyse der Galle dieses Hundes an : 2,300 Grm. bei 120° getrockneter Galle hinterliefsen, in Alkohol (90 pC.) gelöst, 0,125 Grm. Schleim und Farbstoff. Die gelbe Lösung wurde mit Thierkohle entfärbt und eingedampft. Der trockene Rückstand wurde in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung mit der vierfachen Menge Aether vermischt, wodurch eine grofse Menge cholsaures und choleïnsaures Natron gefällt wurde. 0,627 Grm. dieses Niederschlags gaben mit Kalihydrat und Salpeter geschmolzen 0,274 Grm. SO_3, BaO = 6 pC. S. Hundert Theile der Galle enthielten :

Schleim	5,4	
Fett	8,5	
Cholsaures u. choleïnsaures Natron	86,1	mit 6 pC. Schwefel
	100,0.	

wird dann ein möglichst grofses Stück aus jedem Gallengange ausgeschnitten und der Darm reponirt. Der Fundus der Gallenblase, die gewöhnlich unter einem Leberlappen verborgen liegt, wird nun mit einer Pincette gepackt, das Thier, welches bisher auf dem Rücken lag, auf die Seite gelegt und in die hervorgezogene Gallenblase mit der Scheere ein kleiner Einschnitt gemacht, aus welchem die Galle ausfliefst. Man legt das Thier jetzt wieder auf den Rücken und während die Oeffnung in der Gallenblase mit zwei Pincetten auseinander gehalten wird, führt ein Gehülfe eine 1½''' lange Röhre von Horn in dieselbe ein, deren nach dem Thiere gekehrtes Ende mit einem erhabenen Ring umgeben ist, während auf dem nach Aufsen gewendeten eine durchbohrte Platte mit überstehendem Rand *) befestigt ist; dieser Rand kann zugleich mit dem Rande der Oeffnung in der Gallenblase von den beiden Pincetten gepackt werden, und wenn diefs geschehen ist, so wird die Gallenblase mit einem Faden um die Röhre fest geschnürt, so dafs die Platte auf der äufseren Bauchwand aufliegt. Hierdurch wird der Fundus der Gallenblase mit der inneren Bauchwand in so enge Berührung gebracht, dafs er in kurzer Zeit mit derselben verwächst, während die Galle immer ungehindert nach Aufsen abfliefst. — Zuletzt schliefst man die Bauchwunde mit einigen Nähten. Die Operation und Heilung verlief trotz der Unruhe des Hundes günstig; kurz nachher frafs der Hund 100 Grm. Fleisch, am dritten Tage 630 Grm.; er zeigte überhaupt ein gesteigertes Verlangen nach Nahrung. Am vierten Tage fiel die Hornröhre aus der Wunde und am 5. wurde eine silberne Röhre in die Fistel eingeführt, um die Galle aufzunehmen, die immer ungehindert ausflofs. Als die äufsere Wunde anfing zu vernarben, wurde die silberne Röhre mehrmals täglich eingebracht, um

---

*) Die Beschreibung dieser Platte ist etwas undeutlich.

eine Verschliefsung der Fistel zu verhüten, wodurch die letztere nach der Heilung das Ansehen einer natürlichen Oeffnung erhielt.

Die folgende Tabelle enthält das tägliche, vor der Fütterung genommene Gewicht des Hundes, neben dem Gewicht der von demselben aufgenommenen Nahrung.

Datum	Gewicht Kilogr.	Nahrung Grm.
Febr. 15.	5,580	100 Fleisch
	Operation	
„ 16.	5,945	250 Fleisch
„ 17.	5,880	630 „
„ 18.	5,840	400 „
„ 19.	5,908	350 „
„ 20.	5,811	380 „
„ 21.	5,945	450 „
„ 22.	5,590	440 „
„ 23.	5,685	nichts
„ 24.	5,210	720 „
„ 25.	5,428	670 „
„ 26.	5,420	550 „
„ 27.	5,430	210 „
„ 28.	5,440	520 „
März 1.	5,355	400 „
„ 2.	5,206	350 „
„ 3.	5,550	550 „
„ 4.	5,378	700 „
„ 5.	5,228	350 „
„ 6.	4,972	650 „
„ 7.	5,294	700 „
„ 8.	5,486	150 Brod
„ 9.	5,456	200 „
„ 10.	5,430	300 „
„ 11.	5,395	270 „
„ 12.	5,280	470 „
„ 13.	5,480	250 „
„ 14.	5,360	150 „
„ 15.	5,300	210 „
„ 16.	5,243	100 „
		375 Fleisch
„ 17.	5,200	510 „
„ 18.	5,980	430 „
„ 19.	5,110	409 Leber
		239 Lunge
März 20.	5,440	222 Lunge
		230 Leber
„ 21.	5,590	489 „
„ 22.	5,150	300 „
		230 Lunge
„ 23.	5,040	100 „
		435 Leber
„ 24.	5,408	515 „
		212 Lunge
„ 25.	5,270	735 Leber
„ 26.	5,480	500 „
		200 Lunge
„ 27.	5,690	615 Fleisch
„ 28.	5,933	745 „
„ 29.	5,800	170 Lunge
		500 Leber
„ 30.	5,500	490 „
		180 Lunge
„ 31.	5,410	85 „
		335 Leber
April 1.	5,230	600 „
		135 Lunge
„ 2.	5,590	180 „
		360 Leber
„ 3.	5,480	660 Fleisch
„ 4.	6,035	110 „
„ 5.	5,390	540 „
„ 6.	5,165	435 „
„ 7.	5,395	580 „
„ 8.	5,090	560 „
„ 9.	5,550	230 Brod
		140 Fleisch
„ 10.	5,400	500 „
„ 11.	5,390	
der Hund wurde getödtet.		

Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, hatte der Hund, so lange er mit der Gallenfistel lebte, nicht wesentlich an Gewicht abgenommen, wenigstens übersteigt der Unterschied, den das

zuletzt genommene Gewicht von dem vor der Operation erhaltenen darbietet, nicht die Grenzen, zwischen denen das Gewicht des Hundes während der letzten 52 Tage schwankte. Einigemal sogar, nämlich vom 16. bis 21. Februar, kurz nach der Operation, dann am 18., 28. und 29. März und am 4. April wog er mehr, als er am 14. Februar vor der Operation gewogen hatte. Der Unterschied betrug am 4. April 6,035—5,791 Kilogramm = 244 Grm. Das Minimum des Körpergewichts, 4,972 Kilogramm, fällt auf den 6. März, und von da bis zum 4. April hatte der Hund also um 1,063 Kilogramm an Gewicht zugenommen. Der Hund schien zuletzt an Muskelkraft nichts eingebüfst zu haben, obgleich er etwas magerer war, als vor der Operation.

Besonders merkwürdig war die Gier, mit welcher der Hund zu jeder Zeit selbst die gröfsten Mengen dargebotenen Futters verschlang. Obgleich er sich vor Anlegung der Gallenfistel bei 200 bis 300 Grm. Fleisch täglich sehr wohl befand, so verbrauchte er jetzt im Mittel täglich gegen 500 Grm. Fleisch oder 240 Grm. Brod *). Das mittlere Körpergewicht des Hundes betrug etwa 5,5 Grm. Bei anderen, gesunden Hunden, von 5 bis 6 Kilogramm wurde ebenfalls beobachtet, dafs sie bei 200 bis 300 Grm. Fleisch täglich sehr wohl bestehen konnten, während die Hunde, welche Bidder und Schmidt, nach Anlegung von Gallenfisteln, beobachteten, bei derselben Menge

*) Der Verfasser giebt als Mittelzahl für den Fleischverbrauch 525 Grm. an, welche wir indessen aus den Gewichten in der Tabelle nicht erhalten konnten. Nach der Tabelle beträgt das Mittel des Fleischverbrauchs vom 16. Februar bis 7. März, vom 17., 18., 27. und 28. März, vom 3. bis 8. April und vom 10. April, in 31 Tagen 482,4 Grm., das Mittel des Brodverbrauchs, den der Verfasser auf 232 Grm. angiebt, vom 8. bis 15. März, in 8 Tagen, 250 Grm. Lunge und Leber wurden im Mittel von 13 Tagen 603,9 Grm. und Brod mit Fleisch im Mittel von 2 Tagen 422,5 Grm. verzehrt.

von Nahrung, die sie vorher erhielten, bald unter den Symptomen des Hungertodes sterben.

Die Fäces des Hundes waren bei dieser grofsen Gefräfsigkeit ebenfalls vermehrt. Sie waren von verschiedener Festigkeit, obgleich nie hart, da der Hund fast nie Knochen bekam, und nur selten flüssig, nämlich nur dann, wenn der Hund fettes Fleisch genossen hatte; der Geruch der Fäces war widerlicher als gewöhnlich bei Hunden. Ihre Farbe war ebenfalls verschieden, schwarz bis aschgrau, und zwar um so heller, je mehr Fett der Hund zu sich genommen hatte, welches in manchen Fällen, wo sie weifs und weich waren, den Hauptbestandtheil auszumachen schien, wie die mikroscopische Untersuchung zeigte.

Unverdaute Fleisch- oder Pflanzentheile (Brod) wurden nie in den Fäces gefunden.

Um über die Verdauungsfähigkeit des Hundes ein Urtheil zu gewinnen, wurden die Fäces desselben vom 19. bis 27. März und vom 29. März bis zum 3. April gesammelt und analysirt. Die Nahrung bestand das erstemal aus 3,613 Kilogramm Leber und 1,203 Kilogramm Lungensubstanz = 4,816 Kilogramm; das zweitemal aus 2,285 Kilogramm Leber und 750 Grm. Lungensubstanz = 3,035 Kilogramm. Der Hund wurde zu dem Versuche in einem vergitterten Käfig mit einer Oeffnung in dem Boden eingesperrt, so dafs auch sein Urin gesammelt werden konnte.

Durch die Analyse wurde wesentlich der Fettgehalt der trockenen Fäces bestimmt. Eine Quantität derselben wurde abgewogen und nach einander mit heifsem Alkohol und mit Aether extrahirt. Der alkoholische Auszug wurde eingedampft, das darin enthaltene Fett durch Aether weggenommen und der Rückstand mit verdünnter Salzsäure digerirt, um die an Alkalien gebundenen Fettsäuren ebenfalls in Aether gelöst erhalten zu können. — Der ätherische Auszug enthielt neutrales Fett. Der Rückstand der gesammten abgewogenen Portion wurde, um die

an alkalische Erden gebundenen Fettsäuren zu bestimmen, ebenfalls mit verdünnter Salzsäure digerirt und dann nochmals mit Aether ausgezogen. In der hierdurch erhaltenen ätherischen Lösung wurde eine geringe Quantität Eisenoxyd bestimmt. — Wurde nach dieser Operation der Gesammtrückstand zum zweitenmal mit Alkohol extrahirt, so erhielt man eine ziemliche Menge einer schwärzlichen Substanz, die aus anorganischen Materien und organischen Ueberresten bestand.

Wir stellen die Analysen hier übersichtlich nebeneinander und fügen eine dritte, der Fäces eines gesunden Hundes, zum Vergleiche bei. Derselbe wog 8,0 Kilogramm und wurde mit sehr fettreichem Fleische gefüttert; es wurden seine Fäces von 5 Tagen gesammelt, und zur genaueren Unterscheidung derselben wurde der Hund den Tag vor dem Beginne des Versuchs und ebenso zu Ende des Versuchs mit Brod gefüttert.

	Hund mit der Gallenfistel		Gesunder Hund
	I. 8 Tage	II. 5 Tage*)	III. 5 Tage
Die eingenommene Nahrung enthielt:			
	Grm.	Grm.	Grm.
Fett	180,000	113,600	460,500
Andere feste Bestandtheile	1100,000	693,200	—
Die Kothmenge betrug:			
Nicht trocken	—	180,000	97,300
Getrocknet	138,100	124,000	40,980
Davon enthielten . . .	18,798	16,093	22,054
Fett	9,592	7,7282	1,771
Fettsäuren	1,988	1,6540	1,311
	11,580	9,3822	3,082
Die ganze Menge der trockenen Fäces enthielt also:			
Fett	70,400	59,500	7,812
Fettsäuren	14,600	12,700	5,788
Andere feste Bestandtheile	53,100	51,800	27,380
	138,100	124,000	40,980

*) Der Hund war während der Dauer dieses Versuchs durch eine lederne Kappe am Auflecken und Hinunterschlucken der Galle verhindert.

Berechnet man diese Zahlen auf 100 Theile, so erhält man folgende Reihen :

Die eingenommenen Speisen enthielten im getrockneten Zustande :

	I.	II.	III.
	pC.	pC.	pC.
Fett	14,06	14,08	—
Sonstige feste Bestandtheile . . .	85,94	85,92	—
	100,00	100,00	
Das Gewicht der trockenen Fäces betrug von dem der eingenommenen Speisen	10,70	15,36	—
Die Fäces enthielten :			
Fett- und Fettsäuren	61,59	58,21	33,20
Sonstige feste Bestandtheile . . .	38,39	41,89	66,80
	99,98	100,00	100,00
Es waren daher von dem eingenommenen Fett verdaut	52,78	36,45	97,05
und es blieben unverdaut . . .	47,22	63,55	2,95
	100,00	100,00	100,00
Mittel des verdauten Fettes . . .	46,35		97,05

Aus einer Vergleichung dieser Resultate geht hervor, dafs der Hund mit der Gallenfistel nicht die Hälfte des eingenommenen Fettes verdaute, während bei dem Gesunden fast die ganze Menge resorbirt wurde. Auch die auf 1 Kilogramm Thier, das Gewicht des Hundes zu 5,5 Kilogramm angenommen, berechnete absolute Quantität stellt sich bedeutend geringer heraus, wie bei dem gesunden Hunde. Die Menge des verdauten Fettes betrug für :

	I.	II.	Mittel	III.
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
das ganze Thier, täglich .	11,90	8,28	10,5	89,30
1 Kgrm. des Thiers „ .	2,16	1,50	1,90	11,17
„ „ „ „ stündlich	0,09	0,06	0,08	0,46

Bei mangelnder Galle wird demnach zwar Fett aufgenommen, allein viel weniger als im normalen Zustande, in unserem

Beispiel etwa ⅓ der normalen Menge auf ein gleiches Gewicht des Thiers.

Die Verdauung der Albuminate wird offenbar durch den Mangel der Galle nicht im Geringsten gestört, da die außer dem Fett in den Fäces enthaltenen festen Bestandtheile bei I. nur 4,82, bei II. 7,47 und im Mittel 5,85 pC. der mit der Nahrung eingenommenen Menge an trockenen Albuminaten und anorganischen Theilen betrugen.

Um die Verdauungsfähigkeit des Hundes für Vegetabilien kennen zu lernen, wurde er vom 8. bis 16. März, 8 Tage hindurch, nur mit Kornbrod gefüttert. Die während dieser Zeit entleerte Menge der Fäces war reichlich, was bei den vielen schwerverdaulichen Stoffen dieses Brodes nicht auffallend war. Ihr Geruch war nicht sehr stinkend und ihr Aussehen fast wie das des Brodes. Man konnte weder mit Hülfe des Mikroscops, noch mit Jod eine Spur von Stärke darin entdecken und sie reagirten schwach sauer. Das Gewicht des Hundes veränderte sich nicht.

Alle die angeführten Eigenschaften haben auch die Fäces gesunder Hunde, wenn sie mit Brod gefüttert werden, und es ist daher nicht anzunehmen, dafs die Galle zur Verdauung stärkmehlhaltiger Nahrung beitrage. Der Hund lieferte eine ziemlich grofse Menge Urin, der von normalem Aussehen war und niemals von Galle gefärbt erschien. Er wurde vom 19. bis 27. März, 8 Tage hindurch, gesammelt und es wurde täglich der Harnstoff derselben bestimmt. Die Menge des Urins betrug in 8 Tagen 2,800 Kilogramm, also täglich 350 Grm. Er enthielt 183,12 Grm. Harnstoff.

Am 11. April wurde der Hund getödtet. Die Brusthöhle wurde sogleich geöffnet und aus dem Ductus thoracicus (Milchbrustgang) 7,369 Grm. Chylus gewonnen, der nicht milchig, sondern durchsichtig und opalisirend war. Dieselbe Beschaffenheit hatte der Chylus aller mit Gallenfisteln versehenen Hunde, selbst wenn sie vorher mit fetthaltiger Nahrung gefüttert

worden waren. Der Chylus dieser Hunde schien übrigens verseiftes Fett zu enthalten.

Der Chylus, der schon nach zwei Minuten gerann, wurde analysirt, und die 7,369 Grm. enthielten 0,0075 Grm. Fibrin, 0,307 Grm. Albumin, 0,116 Grm. einer Materie, die beim Verbrennen einen Geruch nach verbrannten Albuminaten und Fett entwickelte und 0,0545 Grm. Salze hinterliefs, die mit Salzsäure aufbrausten und worin man Spuren von Kali nachweisen konnte.

In 1000 Theilen Chylus waren enthalten :

Wasser	941,58
Feste Theile	58,42
	1000,00

Fibrin	1,02
Albumin	41,66
Fettsäuren mit andern organ. Materien	8,34
Salze	7,40
	58,42

Bei der Section fand man die Gallenblase in einen langen Gang verwandelt, der sich durch die Fistel nach Aufsen öffnete. Der Ductus cysticus (Lebergallengang) und der zurückgelassene Theil des Ductus choledochus waren sehr erweitert. Der letztere endigte einige Linien von dem Duodenum (Zwölffingerdarm) blind, wovon man sich durch Einführen einer Sonde und Einblasen von Luft und durch sorgfältige Präparation überzeugte. Der Dünndarm war mit weifsen und fleckigen Massen angefüllt und im Mastdarm fand sich eine Menge grauen Kothes, von den 15 Stunden vorher genossenen Speisen herrührend. Die Darmschleimhaut war normal.

Der Körper des Hundes zeigte einen auffallenden Fettmangel. Unter der Cutis (Haut) war kein Fett zu entdecken; in der Unterleibshöhle fand man blofs um die Nieren Fett.

Die Muskeln waren wohl ausgebildet.

Die übermäfsige Gefräfsigkeit des Hundes und die Abwesenheit alles Fettes bei seinem Tode erklärt der Verfasser, den erhaltenen Resultaten entsprechend, aus der Unfähigkeit des Thieres, bei mangelnder Galle die normale und zur Respiration nothwendige Menge Kohlenstoff in der Gestalt von Fett zu sich zu nehmen. Dieser Kohlenstoff mufste aus den Albuminaten des Fleisches genommen werden, die für sich getrocknet nur 54 pC. Kohlenstoff enthalten, während das Fett 78 pC. enthält. Da das frische Fleisch nun neben dem Fett und den Salzen aus etwa 70 pC. Wasser und nur 20 pC. trockener Albuminate besteht, so mufste das Thier, um dieselbe Kohlenstoffmenge einzunehmen, die 1 Grm. Fett enthält, 7,31 Grm. frisches Fleisch, oder für 1 Grm. Kohlenstoff 9,16 Grm. frisches Fleisch verbrauchen.

Der Verfasser berechnet den Bedarf des Hundes an Kohlenstoff auf Grundlage folgender Beobachtung von Schmidt an einem gesunden Hunde :

Ein Hund von 4,0 Kilogramm verzehrte in 6 Tagen täglich 250 Grm. Fleisch, welches er fast vollständig verdaute, ohne in dieser Zeit an Körpergewicht zu verlieren. Auf 1 Kilogramm seines Gewichts athmete dieser Hund in der Stunde 0,36 Grm. Kohlenstoff aus, also im Ganzen in 24 Stunden 34,36 Grm..

Das Fleisch enthielt 19,5 Grm. Fett, mit 15,21 Grm. Kohlenstoff (78 pC.) und 45,8 Grm. an trockenen Albuminaten und Salzen, mit 24,30 Grm. Kohlenstoff, der Hund nahm also im Ganzen täglich 39,5 Grm. Kohlenstoff auf.

Der Hund mit der Gallenfistel athmete auf 1 Kilogramm dieselbe, oder eine wenig gröfsere Menge Kohlenstoff aus, als der eben angeführte, und wir können daher seinen Kohlenstoffverbrauch für die Respiration als normal, im Ganzen auf 47,3 Grm. in 24 Stunden annehmen. Aufserdem verlor er in der Galle, deren Absonderungsverhältnisse später betrachtet werden, 3,5 Grm. C täglich, den Kohlenstoffgehalt der Galle zu 58 pC.

angenommmen; ferner enthielt der täglich abgesonderte Urin 4 Grm. C, so dafs der Hund im Ganzen in 24 Stunden etwa 55 Grm. C verlor. Von dieser Menge die in 10,5 Grm. Fett, welches er täglich verdaute, enthaltenen 8 Grm. C abgezogen, bleiben 47 Grm. Kohlenstoff, die aus den Albuminaten des Fleisches genommen werden mufsten. Hierzu sind aber allein schon 421,36 Grm. frisches Fleisch nothwendig. Das Mittel für den täglichen Fleischverbrauch betrug 482,4 Grm., etwa das Doppelte des normalen, und es bleiben also 61 Grm. übrig, die der Verfasser für die geringe Mehrausgabe an Kohlenstoff durch die Lunge, als angenommen wurde, und für die Fäces in Rechnung bringt.

Wir kommen nun, nachdem das Verhalten des Hundes nach Anlegung der Gallenfistel geschildert ist, zur Betrachtung der Absonderungsverhältnisse der Galle selbst.

Secretion der Galle. Die Beobachtungen über die Abscheidung der Galle wurden in der Art angestellt, dafs durch Einführung einer Röhre in die Gallenfistel alle während einer viertel- oder einer halben Stunde von der Leber abgesonderte Galle gesammelt wurde. Die erhaltenen Mengen wurden frisch und bei 100° getrocknet, bis kein Gewichtsverlust mehr eintrat, gewogen, aus den zusammengehörigen die Mittel gezogen und auf die halbe Stunde berechnet. Hierbei wurde die Vorsicht gebraucht, dafs diejenigen Mengen, welche sich während der Einführung der Röhre in den Gallengängen angesammelt hatten, und die in der ersten halben oder viertel Stunde erhaltenen Mengen, die gröfser als die folgenden waren, nicht mit in Rechnung gezogen wurden, sondern nur diejenigen, von denen man sicher annehmen konnte, dafs sie direct aus der Leber kamen, und die gewöhnlich nahe mit einander übereinstimmten.

Die erhaltenen Mittel sind in der folgenden Tabelle in der Reihenfolge der Stunden nach der Fütterung zusammengestellt, und aus denselben ist nach je zwei Stunden wiederum das Mittel gezogen. Aus diesen letzteren Mittelzahlen für die ge-

trocknete Galle sind die in einer halben Stunde auf 1 Kilogramm des Thieres ausgeschiedenen Mengen trockener Galle berechnet, wobei das Gewicht des Hundes zu 5,5 Kilogramm angenommen wurde.

Die vor jeder Beobachtung eingenommenen Fütterungen findet man auf der vorigen Tabelle.

Datum	Stunden nach der Fütterung	Dauer der Beobacht.	Halbstündige Mittel der abgeschied. Mengen		Auf 1 Kgrm. in ½ Stunde abgeschied. Galle trocken
		Stunden	frisch	trocken	
			Grm.	Grm.	Grm.
März 11.	1 und 2	3/4	4,210	0,138	
„ 15.		2/2	2,341	0,109	
April 7.		4/4	3,349	0,143	
			3,300	0,130	0,0236
März 1.	3 „ 4	2/2	2,620	0,098	
„ 2.		2/2	3,837	0,156	
„ 10.		2/2	3,645	0,174	
„ 18.		2/4	4,111	0,172	
„ 21.		2/2	5,347	0,188	
			3,912	0,157	0,0285
Febr. 22.	5 „ 6	4/4	3,155	0,143	
März 6.		2/4	3,150	0,131	
„ 7.		3/4	2,736	0,128	
			3,013	0,134	0,0243
Febr. 22.	7 „ 8	3/4	2,696	0,122	
„ 24.		2/4	2,332	0,090	
„ 28.		3/2	3,713	0,110	
März 3.		6/4	4,272	0,146	
„ 12.		2/2	2,560	0,100	
„ 18.		3/4	3,376	0,115	
			3,161	0,114	0,0207
März 15.	9 „ 10	3/4	2,382	0,095	
„ 18.		2/4	3,938	0,139	
			3,160	0,117	0,0212
März 2.	11 „ 12	4/4	2,482	0,124	0,0225

Datum	Stunden nach der Fütterung	Dauer der Beobacht. Stunden	Halbstündige Mittel der abgeschied. Mengen frisch	Halbstündige Mittel der abgeschied. Mengen trocken	Auf 1 Kgrm. in ½ Stunde abgeschied. Galle trocken
			Grm.	Grm.	Grm.
Febr. 20.	13 und 14	$\frac{4}{4}$	2,629	0,123	
April 4.		$\frac{2}{4}$	3,523	0,144	
			3,076	0,133	0,0242
Febr. 21.	15 „ 16	$\frac{2}{4}$	4,024	0,240	
„ 22.		$\frac{2}{4}$	3,030	0,150	
März 23.		$\frac{2}{4}$	4,977	0,299	
„ 24.		$\frac{3}{4}$	6,710	0,352	
„ 25.		$\frac{4}{4}$	7,491	0,447	
„ 28.		$\frac{8}{4}$	4,008	0,134	
„ 29.		$\frac{3}{4}$	3,442	0,133	
„ 30.		$\frac{5}{4}$	8,138	0,270	
April 1.		$\frac{4}{4}$	5,947	0,288	
„ 5.		$\frac{4}{4}$	3,427	0,171	
„ 6.		$\frac{3}{4}$	3,988	0,194	
			4,922	0,236	0,0429
März 16.	17 „ 18	$\frac{2}{4}$	1,417	0,101	
„ 26.		$\frac{4}{4}$	5,808	0,367	
„ 27.		$\frac{4}{4}$	4,089	0,155	
April 4.		$\frac{2}{4}$	2,808	0,206	
			3,530	0,207	0,0376
März 30.	19 „ 20	$\frac{3}{4}$	4,310	0,152	0,0276
Febr. 17.	21 „ 22	$\frac{2}{4}$	2,304	0,079	
„ 28.		$\frac{2}{4}$	2,829	0,108	
April 9.		$\frac{2}{4}$	3,418	0,106	
			2,850	0,097	0,0176
Febr. 19.	23 „ 24	$\frac{2}{4}$	3,040	0,129	
März 8.		$\frac{2}{4}$	1.780	0,105	
„ 17.		$\frac{4}{4}$	2,366	0,073	
„ 20.		$\frac{2}{4}$	4,176	0,244	
„ 29.		$\frac{3}{4}$	3,622	0,099	
„ 31.		$\frac{3}{4}$	5,371	0,219	
			3,392	0,144	0,0262
März 22.	35	$\frac{4}{4}$	2,257	0,187	0,0363
Febr. 24.	39	$\frac{4}{4}$	2,112	0,099	0,0190

Die Menge der in 24 Stunden abgeschiedenen frischen Galle berechnet sich aus den jedesmal nach zwei Stunden gezogenen halbstündigen Mitteln auf 164,43 Grm., die der trocknen auf 6,980 Grm.; diefs macht auf 1 Kilogramm des Thieres 29,896 Grm. frischer und 1,268 Grm. trockener Galle täglich.

Der von Bidder zuerst beobachtete, schon erwähnte Hund secernirte auf 1 Kilogramm seines Gewichts 15,912 Grm. frischer und 0,840 Grm. trockener Galle täglich, eine Quantität, die man für geringer als die normale halten mufs, da der Hund täglich abmagerte und an Gewicht verlor. Die in dem gegenwärtigen Falle beobachtete Menge der trockenen Galle, 1,268 Grm., ist ohne Zweifel etwas gröfser als die normale, da man annehmen kann, dafs bei einer so stark vermehrten Einnahme von Nahrungsmitteln auch die Secretion der Galle vermehrt werden mufste. Aus diesen Gründen glaubt der Verfasser, das Mittel aus diesen beiden Beobachtungen, 1,054 Grm. trockener Galle auf 1 Kilogramm Thier, als die normale Menge betrachten zu können, besonders da diese Zahl mit der von Bidder bei mehreren Versuchen erhaltenen, 0,960 Grm., ziemlich nahe übereinstimmt, wo derselbe die Galle von Hunden gleich nach Anlegung der Gallenfistel einige Stunden hindurch gesammelt hatte.

Stackmann *) fand bei Katzen die Menge der täglich secernirten frischen Galle auf 1 Kilogramm des Thieres im Mittel 14,616 Grm. und der trockenen 0,840 Grm.

In Bezug auf die zu verschiedenen Zeiten nach der Fütterung secernirten Mengen zeigt uns die Tabelle **), bei oft eintretenden Abweichungen unter den einzelnen Beobachtungen, doch ein constantes Gesetz. Wir sehen kurz nach der Einnahme des Futters, wenn durch den von den Nahrungsmitteln ausgeübten Reiz auf den Magen der Magensaft reichlicher secernirt wird, das Blut auch nach den Gallenwegen in gröfserer

*) Stackmann, Fr., quaestiones de copia bilis accuratius definienda. Dorp. Liv. 1849.

**) Halbstündige Mittel auf 1 Kilogramm Thier.

Menge hinströmen *), und beobachten zugleich eine geringe Zunahme der Gallenabsonderung (Stunde 3 und 4 nach der Fütterung). Später, wenn die Speisen in dem Darmkanal weiter fortschreiten, wird die Absonderung wieder geringer, bis sie etwa von der 14. Stunde an wieder zunimmt, in der 15. und 16. ihr Maximum erreicht, und dann allmälig bis zur folgenden Fütterung wieder geringer wird.

Aus den Beobachtungen der 35. und 39. Stunde geht hervor, dafs selbst im ganz nüchternen Zustande die Gallensecretion nicht aufhört, oder wesentlich verändert wird; die bei der Beobachtung in der 35. Stunde erhaltene ziemlich grofse Menge scheint von der grofsen Quantität Futter herzurühren (719 Grm. Fleisch), die der Hund vorher eingenommen hatte, und die defshalb eine um so längere Zeit zur Verdauung zu erfordern schien.

Stackmann **) fand die Zeit der stärksten Secretion bei Katzen von der 12. bis zur 15. Stunde nach der Fütterung. Die folgende Tabelle enthält zum Vergleiche ähnliche Beobachtungen an einem Hunde von 6 Kgrm., die 14 Tage nach der Anlegung der Gallenfistel gemacht wurden und bei dem die Milz nicht exstirpirt worden war.

Datum	Futter Fleisch	Stunden nach der Fütterung	Dauer der Beobacht. Stunden	Halbstündige Mittel d. abgeschied. Mengen		Auf 1 Kgr. in ½ Stunde abgesch. Galle trock.
				frisch	trocken	
	Grm.			Grm.	Grm.	
April 8.	540	5 und 6	$\frac{4}{4}$	2,912	0,130	0,0217
„ 10.	540	9 „ 10	$\frac{3}{4}$	2,274	0,110	0,0183
März 31.	460	13 „ 14	$\frac{3}{4}$	4,339	0,182	0,0303
„ 29.	350	17 „ 18	$\frac{4}{4}$	3,236	0,106	
„ 30.	130			3,826	0,128	
				3,531	0,117	0,0195
April 2.	730	19 „ 20	$\frac{5}{4}$	3,046	0,118	
„ 9.	320		$\frac{4}{4}$	2,104	0,114	
				2,575	0,116	0,0193

*) Bei mehreren Versuchen wurden kurz nach der Fütterung die Gefäfse der Gallenblase immer sehr stark mit Blut angefüllt gefunden.

**) l. c.

Man findet hier dieselben Gesetze wieder, wie bei dem vorher betrachteten Hunde. Kurz nach der Fütterung wird die Secretion etwas vermehrt, dann sinkt die Menge der abgeschiedenen Galle wieder, bis sie von der 12. bis 14. Stunde ihr Maximum erreichte. Die aus diesen Beobachtungen hervorgehende Menge der auf 1 Kilogramm des Thieres abgeschiedenen Galle beträgt in 24 Stunden im Mittel 1,077 Grm.

Ueber das Verhältnifs des Wassers zu den festen Theilen in der frischen Galle liefs sich nichts genaueres feststellen, da dasselbe sehr wechselnd war. Bei dem zuerst beobachteten Hunde betrug das Maximum der festen Theile nach 37stündigem Fasten 153,56 pro Mille, das Minimum, nach 22stündigem Fasten, nachdem der Hund einige Stunden zuvor viel Getränk zu sich genommen hatte, 24,43 pro Mille. Das aus den in der Tabelle angegebenen Zahlen berechnete Mittel beträgt 42,41 Grm. fester Theile in 1000 Theilen der frischen Galle.

Ueber die Resorption der Galle. Es ist eine durch Versuche noch nicht gelöste Frage, ob die Galle zum gröfseren Theil mit den Fäces aus dem Körper ausgeschieden, oder ob sie in dem Darme zum Theil wieder resorbirt werde.

Pettenkofer erhielt aus keinem der Bestandtheile normaler Fäces mit Zucker und Schwefelsäure eine rothe Färbung, allein Lehmann *) fand in dem alkoholischen Extract der Fäces durch Aether ausziehbare geringe Mengen von Cholsäure (Cholalsäure, Strecker), die auch die rothe Färbung gaben.

Frerichs **) fand, dafs im Dickdarm und Mastdarm die löslicheren Bestandtheile der Galle vermindert waren, die in Wasser weniger leicht löslichen Zersetzungsproducte der Galle (Dyslisin, Taurin) dagegen vorherrschten, und schliefst aus seinen Versuchen, dafs der gröfsere Theil der Galle mit den Excrementen austrete ***).

*) Lehmann, physiol. Chem. I, S. 130.

**) l. c. S. 840 u. 841.

***) l. c. S. 839.

Um zur Lösung dieser Frage beizutragen, wurde die schon erwähnte Analyse der Fäces eines gesunden Hundes von 8 Kilogramm *) angestellt.

Der alkoholische Extract der Fäces wog 1,993 Grm.;

1,131 Grm. desselben bestanden aus Fett, welches durch Aether ausgezogen wurde und die Pettenkofer'sche Gallenreaction gab. a)

0,862 Grm. waren in Aether unlöslich und bildeten einen gelblichen, harzigen Rückstand. b)

Aus den mit Alkohol erschöpften Fäces wurde das übrige Fett mit Aether extrahirt, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure digerirt, und dann abermals mit kochendem Alkohol ausgezogen. Dieser letztere alkoholische Extract enthielt :

1,311 Grm. in Aether löslichen Fettes.

2,177 Grm. in Aether unlöslichen, dunkelgefärbten Rückstand. c)

a) In dem auf dieselbe Art bei andern Thieren gewonnenen ätherischen Extract fand Lehmann, der mit gröfseren Mengen arbeitete, wie schon erwähnt, Cholsäure (Cholalsäure, Strecker). In dem gegenwärtigen Falle kann die Menge derselben, wegen der geringen Quantität der gelösten Substanz, nur ein Minimum betragen haben.

b) Von den in Aether unlöslichen 0,862 Grm. des alkoholischen Extractes wurden :

0,700 Grm. mit Kalihydrat und Salpeter geschmolzen und gaben 0,016 Grm. PO_5 3 BaO und 0,093 Grm. SO_3 BaO = 1,82 pC. Schwefel.

0,160 Grm. derselben Substanz wurden verbrannt und hinterliefsen eine mit Salzsäure aufbrausende Asche. Durch Neutralisation mit Ammoniak wurden 0,003 Grm. 3 PO_5 + 2 Fe_2 O_3

*) Siehe Seite 296.

und durch Zusatz von Platinchlorid 0,018 Grm. $KCl + PtCl_2$ erhalten.

In 100 Theilen der Substanz waren enthalten:

Organische Bestandtheile		89,80 (mit 2,06 pC. Schwefel)	
Anorganische Bestandtheile	Kali	2,17	10,20
	Natron	6,15	
	Eisenoxyd	1,33	
	Phosphorsäure	0,55	

Nach dieser Analyse scheint dem Verfasser der in Aether unlösliche Bestandtheil des alkoholischen Extractes zum Theil aus Zersetzungsproducten der Galle und aus Taurocholsäure (Choleïnsäure, Strecker) zu bestehen, wofür die Anwesenheit des Natrons und des Schwefels und das Aufbrausen mit Salzsäure zu sprechen scheinen.

c) Die in Aether unlösliche Substanz des nach der Digestion mit Salzsäure erhaltenen alkoholischen Extractes gab, ebenso wie das in Aether lösliche Fett desselben, mit Zucker und Schwefelsäure keine Gallenreaction. Sie wurde von kaustischem Kali leicht gelöst und enthielt Stickstoff. Die Lösung in Kali hatte das Ansehen einer gelblichen Seife.

1,006 Grm. gaben mit Kalihydrat und Salpeter geschmolzen 0,065 Grm. SO_3, BaO.

0,383 Grm. hinterliefsen nach dem Verbrennen eine mit Salzsäure nicht aufbrausende Asche. Durch Fällung mit Ammoniak wurden 0,085 Grm. Fe_2O_3 und mit Oxalsäure 0,105 Grm. CO_2, CaO erhalten.

100 Theile enthielten:

Organische Substanz		60,00 (mit 1,48 pC. Schwefel)	
Anorganische Theile	Kalk	17,8	40,00
	Eisenoxyd	22,2	

Da die Salze der Cholsäure (Cholalsäure, Strecker) und Choloidïnsäure in Alkohol löslich sind, so mufsten dieselben, wenn sie vorhanden waren, schon in dem ersten alkoholischen

Auszuge enthalten seyn. Da ferner mit Zucker und Schwefelsäure keine rothe Färbung eintrat, so schliefst der Verfasser, dafs der in der gegenwärtigen, in Aether unlöslichen Substanz enthaltene Schwefel, entweder in der Form eines noch unbekannten Zersetzungsproductes der Galle, oder wahrscheinlicher als Bestandtheil veränderter Albuminale vorhanden gewesen seyn müsse *).

Die getrockneten Fäces wogen 40,9 Grm. Hiervon betrug die Menge der Substanz b) 3,80 Grm. mit 0,070 Grm. Schwefel. Die Menge der Substanz c) 8,60 Grm., wobei 5,77 Grm. organische Materie, mit 0,084 Grm. Schwefel, und es waren also im Ganzen 0,154 Grm. aus der Galle stammenden Schwefels in den Fäces enthalten.

Eine Schwefelbestimmung aus der ganzen Masse der bei 100° getrockneten Fäces mufste eine gröfsere Quantität Schwefel ergeben, da dieselben mit vielen Haaren vermischt waren.

1,715 Grm. der trocknen Fäces gaben mit Kalihydrat und Salpeter verbrannt 0,117 Grm. SO_3, BaO = 0,94 pC. Schwefel. Es geht aus dieser Bestimmung ein Gehalt der Fäces an Schwefel von 0,384 Grm. hervor, der, obgleich an sich gering, den vorher gefundenen von 0,154 Grm. doch bedeutend übertrifft, was ohne Zweifel den Haaren zuzuschreiben ist.

Wenn man für die normale Menge der auf 1 Kilogramm eines Hundes in 24 Stunden secernirten trocknen Galle das geringste Mittel, 0,9 Grm., annimmt, um den in derselben enthaltenen Schleim und das Fett, welche zusammen $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{10}$ ihres Gewichts ausmachen, zu eliminiren, so secernirte der Hund, dessen Fäces hier untersucht wurden, da er 8 Kilogramm wog,

*) Der Verfasser scheint anzunehmen, dafs ein etwaiger Gehalt an Taurin ebenfalls in dem ersten alkoholischen Extract enthalten gewesen seyn müfste. Das Taurin löst sich bekanntlich in 573 Thln. Weingeist von 0,835 spec. Gew. (Lehmann).

in 5 Tagen 36,0 Grm. reiner Galle, mit 2,16 Grm. (6 pC.) Schwefel.

Zieht man von diesen 36 Grm. den in Aether unlöslichen Theil b des alkoholischen Extractes der Fäces, welcher Gallenbestandtheile enthielt, 3,80 Grm., ab, so bleiben etwa 32 Grm. trockener Galle übrig, welche wieder resorbirt wurden.

Berechnet man die 5,77 Grm. organischer Substanz der in Aether unlöslichen Materie c als Gallenbestandtheile, was kaum anzunehmen ist, so bleiben 36 — (3,80 + 5,77) = 26 Grm. als Minimum für die resorbirte Menge der trockenen Galle.

Es scheint hiernach, als wenn fast aller in der Galle enthaltene Schwefel aus dem Darm wieder in das Blut aufgenommen werde.

Betrachten wir diese Frage als festgestellt, so geht zuerst daraus hervor, wenn wir sie mit den übrigen in dieser Abhandlung mitgetheilten Resultaten zusammenhalten, daſs die Galle ein Secret und kein Excret, wie der Urin, ist. Sodann knüpft sich eine andere, höchst wichtige Frage an dieselbe an, ob die endliche Abscheidung des Schwefels im Harn in der Form von Schwefelsäure in irgend einem einfacheren nachweisbaren Zusammenhang stehe mit der Metamorphose, die derselbe als Gallenbestandtheil (Taurin) in dem Körper durchmachen muſs. Es besteht hierbei die Voraussetzung, daſs aller in den Körper aufgenommene Schwefel einmal Gallenbestandtheil werde, ehe er durch den Harn oder den Mastdarm wieder aus dem Körper entfernt wird.

Wäre dieses der Fall, so würde die in einer bestimmten Zeit in dem Urin und den Fäces, d. h. in den von der Galle herrührenden Bestandtheilen derselben, ausgeschiedene Menge Schwefel gleich seyn derjenigen, die in derselben Zeit in der Galle secernirt wird. Es müſste dann, bei vergröſserter Einnahme und gleichbleibendem Verbrauche in ausgewachsenen Thieren die Menge des Schwefels in der Galle in gleichem

Verhältnifs mit der Menge des Schwefels in dem Urin zunehmen; bei Ableitung der Galle aus dem Körper dürfte nach kurzer Zeit der Urin nur ein Minimum von Schwefel enthalten.

Im entgegengesetzten Falle indessen würde bei vergröfserter Einnahme und gleichbleibendem Verbrauche der Schwefelgehalt des Urins in gröfserem Mafsstabe wachsen müssen als der der Galle und bei Ableitung der Galle müfste der Schwefelgehalt des Urins gröfser seyn, wie der normale.

Diese Frage ist eigentlich schon durch den Umstand als gelöst zu betrachten, dafs die Hunde mit den Gallenfisteln bei vermehrter Quantität des Futters nicht wesentlich an Gewicht abnahmen, allein der Verfasser hat auch hierüber vergleichende Versuche angestellt.

Der Urin des zuletzt betrachteten normalen Hundes von 8 Kilogramm, wurde während der 5 Tage, von denen die Fäces untersucht wurden, gesammelt und der Schwefelgehalt derselben bestimmt. Ebenso wurde der Schwefelgehalt der während dieser Zeit eingenommenen Nahrung bestimmt.

Aller in der angegebenen Zeit gelassene Urin betrug 1,192 Kilogramm. Der sechste Theil hinterliefs bei dem Verdampfen 22,32 Grm. festen Rückstand, von diesem gaben 2,324 Grm. mit Kalihydrat und Salpetersäure geschmolzen, 0,245 Grm. SO_3 BaO = 0,0336 Grm. Schwefel.

In dem gesammelten Urin waren demnach 1,939 Grm. Schwefel enthalten, und auf 1 Kilogramm Thier kommen täglich 0,048 Grm. Schwefel, welches wir als den normalen Verbrauch betrachten können.

Die Fäces enthielten, wie schon angegeben, 0,154 Grm., deren gröfster Theil ohne Zweifel nicht aus der Galle stammte.

Das in den 5 Tagen von dem Hunde verzehrte Fleisch enthielt 3,347 Grm. Schwefel.

Für den in der Galle secernirten Schwefel haben wir bereits die Zahl von 2,16 Grm. festgestellt.

Der Hund hatte in diesen Tagen um etwa 400 Grm. an Gewicht zugenommen.

Die Menge des in dem Urin und in den Fäces enthaltenen Schwefels, 2,098 Grm., stimmen ziemlich genau mit der für die Galle berechneten, 2,16 Grm., überein, es läfst sich indessen wegen der Gewichtszunahme des Hundes hieraus kein Schlufs ziehen.

Dieselben Gewichtsbestimmungen wurden für den Hund mit der Gallenfistel vom 19. bis 27. März gemacht. Die in 8 Tagen gelassene Menge Urin betrug, wie schon angegeben, 2,800 Kilogramm, wovon der achte Theil beim Verdampfen 46,40 Grm. festen Rückstand hinterliefs. Von diesem gaben 2,579 Grm., mit Kalihydrat und Salpeter verbrannt, 0,297 Grm. SO_3, BaO = 1,58 pC. Schwefel; im Ganzen enthielt also der Urin 5,868 Grm. und in 24 Stunden 0,733 Grm. Schwefel. Auf 1 Kilogramm des Thieres kommen täglich 0,133 Grm.

Mit der Galle verlor der Hund täglich 0,36 Grm. Schwefel *) (1,268 Grm. Galle auf 1 Kilogramm Thier).

1,567 Grm. der in der angegebenen Zeit verbrauchten Nahrung enthielten 0,147 Grm. SO_3, BaO = 1,29 pC. Schwefel. Das Futter von 24 Stunden enthielt also 1,78 Grm.

Die Fäces entwickelten, mit Salzsäure übergossen, Schwefelwasserstoff, woraus die Gegenwart von Schwefeleisen hervorgeht.

Vergleicht man die Menge des in der Nahrung in 24 Stunden eingenommenen Schwefels (1,78 Grm.) mit der in derselben Zeit durch den Urin und die Galle ausgegebenen (0,733 + 0,36 = 1,093), so sieht man, dafs zwar ein Theil mit den Fäces, allein bei weitem der gröfste durch den Urin und die Galle wieder abgegangen ist. Der in dem Urin enthaltene Schwefel beträgt die doppelte Menge des in der Galle abgesonderten.

---

*) Vergl. die Analyse, Anmerk. S. 291.

Vergleicht man ferner die in 24 Stunden von dem normalen Hunde und von dem Hunde mit der Gallenfistel abgeschiedenen Mengen Schwefel in der Galle und in dem Urin, so haben wir auf 1 Kilogramm des Körpergewichtes bei dem normalen Hunde in der Galle 0,054 Grm., in dem Urin 0,048 Grm., während der Hund mit der Gallenfistel in der Galle nur 0,065, in dem Urin aber 0,133 Grm. Schwefel ausschied. Der Schwefelgehalt des Urins war also bei abgeleiteter Galle fast um das dreifache, der der Galle nur etwa um $\frac{1}{5}$ gestiegen.

Obwohl die Bestimmungen, aus welchen diese Zahlenverhältnisse abgeleitet sind, der Natur der Sache nach nur annähernd richtig seyn können, so reichen sie doch hin, um daraus zeigen zu können, dafs der in den Körper aufgenommene Schwefel durch den Urin wieder ausgeschieden werden kann, ohne vorher Gallenbestandtheil geworden zu seyn.

IV. Ueber den Darmsaft, von Robert Zander.

Die neuesten Versuche über den Darmsaft wurden von Frerichs angestellt. Er fand *), dafs derselbe auf feste Albuminate keine Wirkung ausübe, allein dafs er Stärke in Zucker verwandeln könne, obgleich nicht mit der Leichtigkeit, wie der pancreatische Saft.

Man begreift unter dem Namen *Darmsaft* die auf der inneren Oberfläche des ganzen Darmcanals vertheilte Flüssigkeit. Der seltener gebrauchte Ausdruck Darmschleim rührt von der schleimigen, zähen und klebrigen Beschaffenheit dieser Flüssigkeit her. Wir verstehen hier unter *Darmsaft im weiteren Sinne* sowohl das Secret der Darmschleimhaut und der unter derselben gelegenen Drüsen, als auch die mit diesem Secrete vermischten, von der Leber und dem Pancreas, die aufserhalb

*) Wagner's Handwörterbuch Bd. III, S. 880. 882.

des Darmcanals liegen, ausgeschiedenen Flüssigkeiten. *Der Darmsaft im engeren Sinne*, oder der eigentliche Darmsaft, besteht blofs aus den Secreten der über den ganzen Darmcanal vertheilten verschiedenen Arten von Drüsen, die sich mit dem Secrete der Darmschleimhaut vermischen, wobei die Galle und der pancreatische Saft ausgeschlossen sind. Die Trennung der einzelnen Secrete jener dem Darmcanal eigenthümlichen Absonderungsorgane, die unter den Namen der Brunner'schen Drüsen, der Peyer'schen Drüsen mit den Gland. solitariis und der Lieberkühn'schen Drüsen beschrieben werden, ist bis jetzt noch nicht gelungen.

Die Menge der in dem Darmcanal gesunder Thiere die Schleimhaut in ihrer ganzen Ausdehnung überziehenden Flüssigkeit, des Darmsaftes im weiteren Sinne, wird im Ganzen sehr gering gefunden. Im Dünndarm von Katzen, die nüchtern getödtet wurden, fand sich die Schleimhaut des oberen Theils mit einer deutlichen Schichte einer halbflüssigen, schleimigen, von Galle gefärbten Materie überzogen, während der untere Theil nur feucht erschien. Die Quantität von Flüssigkeit, die von der ganzen Oberfläche gesammelt werden konnte, war nur gering.

Um den eigentlichen, mit der Galle und dem pancreatischen Safte nicht vermischten Darmsaft zu erhalten, wurden nach Frerichs' Methode bei mehreren lebenden Katzen einzelne, 4 bis 6" lange Stücke des Dünndarms durch Streichen zwischen den Fingern von den etwa darin vorhandenen Contentis befreit und mit zwei Ligaturen oben und unten fest unterbunden. Der Darm wurde darauf reponirt und die Bauchwände geschlossen. Nach 5 bis 6 Stunden wurden die Thiere getödtet, allein man fand in den unterbundenen Darmstücken meistens keine Ansammlung von Flüssigkeit, sondern nur die feuchte Darmschleimhaut. Nur in dem glücklichsten Falle gelang es, einige Tropfen eines blassen Secretes zu erhalten. Auch wenn die obere

Ligatur dicht unter der Einmündungsstelle des Ductus choledochus, die untere am unteren Ende des Dünndarms angelegt wurde, in der Hoffnung, dafs sich jetzt der in dem ganzen Dünndarme secernirte Darmsaft über der letzteren ansammeln werde, wurde kein besseres Resultat erzielt; ebensowenig wurde bei Anwendung von mechanischen Reizmitteln, wie Bleikörner oder Pfeffer, eine reichlichere Secretion hervorgerufen.

Diese Versuche wurden mit ganz nüchternen und mit vorher gefütterten Katzen mehrmals ohne Erfolg wiederholt. Wenn das Duodenum unterhalb der Insertion des Ductus choledochus unterbunden wurde, war die Menge des feuchten Ueberzugs der Darmschleimhaut immer geringer, als bei Unterlassung dieser Unterbindung, weil die Galle und der pancreatische Saft dann keinen Zutritt hatten.

Einen etwas besseren Erfolg hatte die Unterbindung des Ductus choledochus und der pancreatischen Gänge neben der Anlegung einer Fistel des Dünndarms bei einem Hunde, worüber später gehandelt werden wird; es wurde auf diese Art eine etwas gröfsere Menge Darmsaft erhalten.

In dem Dickdarm war die Menge des Secrets noch geringer, als im Dünndarm. Aus einer Fistel des Dickdarms, aus welcher häufig Fäces hervordrangen, deren äufsere Oberfläche mit Darmsaft befeuchtet war, konnte niemals eine nur geringe Quantität des Secretes erhalten werden. Es scheint aus der gröfseren Trockenheit der Dickdarmschleimhaut, die im Coecum am anschaulichsten wird, und aus der gröfseren Consistenz der Fäces im Dickdarm, hervorzugehen, dafs in demselben eine schwächere Abscheidung stattfinde, als in den übrigen Theilen des Darmcanals.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des eigentlichen Darmsaftes sind folgende:

Er ist im reinen Zustande halbflüssig, fadenziehend und farblos. Er reagirte bei allen, an Hunden und Katzen aufs

sorgfältigste angestellten Versuchen, immer alkalisch. Es wurde nicht nur die Reaction der einzelnen gesammelten Quantitäten geprüft, sondern die verschiedensten Theile der inneren Oberfläche des Darms wurden mit Wasser abgespült und mit dem Reagenspapier untersucht. Das rothe Lackmuspapier wurde jedesmal gebläut. Auch bei unterbundenen Ausführungsgängen des Pancreas wurde dieses Resultat erhalten. Selbst im Duodenum, sowohl unmittelbar auf der Schleimhaut, als in dem wässerigen Aufgufs derselben, wurde die Reaction immer mehr oder weniger alkalisch gefunden, und zwar bis dicht an den Pylorus, während unmittelbar über demselben, also in dem Magen, gleichzeitig immer eine saure Reaction beobachtet wurde.

Wenn es hiernach nicht zu bezweifeln ist, dafs bei Hunden und Katzen der Darmsaft immer alkalisch reagirt, so mufs doch dabei bemerkt werden, dafs die Stärke dieser Reaction sowohl bei verschiedenen Katzen, als auch an verschiedenen Stellen des Darmcanals bei denselben Thieren oft sehr ungleich war. Die Ursache dieser Verschiedenheit liefs sich nicht ermitteln.

Die chemische Analyse des Darmsaftes im engeren Sinne konnte nicht gemacht werden, da nie eine hinreichende Quantität desselben aus dem Darm gesammelt werden konnte. Dagegen wurde aus der Dünndarmfistel eines Hundes, bei dem die Ausführungsgänge der Gallenblase und des Pancreas nicht unterbunden waren, nach 24stündigem Hungern eine hinlänglich grofse Menge Darmsaft erhalten, die folgende Eigenschaften besafs. Die filtrirte Flüssigkeit reagirte stark alkalisch und bildete bei Zusatz von Essigsäure und Ferrocyankalium kein Coagulum. Mit Essigsäure schwach sauer gemacht und auf dem Wasserbade abgedampft, bildete sie keine Haut an der Oberfläche. In der bis zur Oelconsistenz concentrirten Flüssigkeit brachte rectificirter Weingeist keinen Niederschlag hervor, allein wenn sie mit 8 bis 10 Theilen Alkohol (85 pC.) vermischt wurde, ent-

standen klebrige Flocken, die sich zu einer weifsen Masse zusammenzogen. Dieser Niederschlag wurde leicht und vollständig in Wasser gelöst, und die Lösung wurde von Salpetersäure, Salzsäure, Essigsäure, Schwefelsäure und Quecksilberchlorid nicht verändert; mit basischem und neutralem essigsauren Bleioxyd bildete sie dicke flockige Fällungen, die sich in Essigsäure wieder lösten. 1000 Theile Darmsaft enthielten :

	filtrirt	unfiltrirt	
Wasser	961,05	969,94	
Trockener Rückstand	38,95	30,06	
	1000,00	1000,00	
In Alkohol lösliche Stoffe	25,16	15,93	(chols., choleïns. Natron, Chlornatrium.)
„ „ unlösliche „	13,79	5,84	(Taurin, pancreat. und Darmsaft.)
Abfiltrirtes Epitel, und unlöslicher Schleim	—	8,29	
	38,95	30,06.	

Ueber die Anwesenheit von Albumin wurden mit dem, nach Unterbindung der Ausführungsgänge der Gallenblase und des Pancreas aus einer Dünndarmfistel mehrere Stunden nach der Fütterung gewonnenen Darmsafte eines Hundes besondere Versuche angestellt. Die Flüssigkeit enthielt einige Speisereste, die sich bald zu Boden setzten, worauf sie ziemlich rein und durchsichtig erschien; sie zeigte bei dem Sieden weder eine Trübung noch eine Gerinnung. Bei Zusatz von Quecksilberchlorid oder Ferrocyankalium mit Essigsäure oder von Salpetersäure entstanden indessen Flocken, die sich nach kurzer Zeit niederschlugen. Diese Flocken rührten ohne Zweifel von dem in den angewandten Reagentien unlöslichen Schleime her, denn als dieser nach dem Filtriren der Flüssigkeit auf dem Filter zurückgeblieben war, liefs sich mit denselben Reagentien weder eine Trübung, noch eine Flockenbildung erkennen. Der Darmsaft enthält daher kein Albumin.

Wir kommen jetzt zu den Versuchen, die aufserhalb und

innerhalb des Thierkörpers über die physiologischen Eigenschaften des Darmsaftes angestellt wurden.

A. Versuche innerhalb des lebenden Körpers.

Es sind bis jetzt über die Darmverdauung innerhalb des Organismus noch keine Versuche gemacht worden. Die hier zu beschreibenden wurden im Allgemeinen in der Weise vorgenommen, dafs man Stücke Fleisch und festes Eiweifs durch einen Einschnitt in den Dünndarm der Thiere brachte und nach Verlauf einiger Zeit die letzteren strangulirte.

Die Bauchdecke wurde durch einen 1½ bis 2 Zoll langen Einschnitt in der Linea alba oberhalb des Nabels geöffnet, durch die Oeffnung der dem Magen zunächstliegende Theil des Dünndarms etwas hervorgezogen und in denselben, höher oder tiefer, ebenfalls ein Einschnitt gemacht. Durch diesen Einschnitt wurden die Fleisch- und Eiweifsstücke, die gesondert in feine Leinwandsäckchen eingenäht und mit Wasser befeuchtet waren, in das untere Darmstück eingebracht. Ueber diesen Säckchen wurde dann der Darm dicht unter dem Einschnitt durch eine Ligatur geschlossen, damit dieselben nicht in die Bauchhöhle gelangen konnten. Eine zweite Ligatur wurde oberhalb des Einschnittes über einen in den Darm eingeführten, um die Mitte eingekerbten Korkstöpsel von etwa der Dicke des Darms fest um diesen herumgelegt, und damit den oberhalb befindlichen Flüssigkeiten der Zutritt in die untere Darmpartie vollkommen verschlossen; eine einfache Ligatur wurde nie so dicht gefunden, dafs man nicht eine feine Sonde hätte hindurchbringen können. Der Darm wurde dann reponirt und die Bauchwunde durch Nähte geschlossen.

Die zu den Versuchen angewandten Portionen Fleisch, die jedesmal aus demselben Stücke Rindfleisch waren, wurden vorher einzeln gewogen und eine derselben wurde in einem Ofen bei 100° C. getrocknet, um den Wassergehalt des Fleisches zu bestimmen. Die Eiweifsportionen wurden ebenfalls aus dem-

selben Stücke genommen und ihr Wassergehalt auf dieselbe Weise bestimmt.

Gleich nach dem Tode des Thieres wurden die mehr oder weniger gelösten Stücke aus dem Darm herausgenommen und gewogen, dann bei 100° C. getrocknet und abermals gewogen und aus den so erhaltenen Werthen der Gewichtsverlust auf 100 Theile berechnet.

Es dienten nur nüchterne Thiere zu den Versuchen, die auf dreifache Weise angeordnet wurden:

I. Versuche in dem Darmsaft mit Ausschlufs des Magensaftes, der Galle, des pancreatischen Saftes und des Secrets der Brunner'schen Drüsen. Hierbei wurde der unterste Theil des Duodenums mit dem Korkstöpsel verschlossen.

II. Versuche mit Ausschlufs des Magensaftes, der Galle und des pancreatischen Saftes, unter Zutritt des Secretes der Brunner'schen Drüsen. — Der Einschnitt in den Darm wurde ungefähr 1″ unter der Insertion der Gallen- und Pancreasgänge gemacht. Oberhalb des Einschnittes wurde: a) entweder die Ligatur über dem Korkstöpsel, oder b) eine einfache Ligatur angelegt, so dafs immer das Secret aus dem unteren Theil des Duodenums Zutritt in den Darm hatte.

III. Es wurde blofs der Magensaft ausgeschlossen. Der Einschnitt wurde über der Insertion der Gallen- und pancreatischen Gänge gemacht, und der Korkstöpsel dicht unter dem Pylorus befestigt. Die Galle und der pancreatische Saft konnten sich demnach mit dem Darmsafte vermischen. Die Ligatur unter dem Einschnitte verhinderte das Eintreten der Säckchen in die Bauchhöhle, wenn starke antiperistaltische Bewegung eintrat. Bei dem zweiten Versuche dieser Reihe wurde der Darm zwischen den beiden Ligaturen durchschnitten und bei dem letzten Versuche war statt des Korkstöpsels unter dem Pylorus eine einfache Ligatur angebracht.

Wir geben in den folgenden Tabellen blofs die in dem

Darm erlittenen Gewichtsverluste der Stücke, auf 100 Theile trockener Substanz berechnet, indem wir die zur Berechnung dienenden Gewichtsangaben weglassen.

Reihe	Versuchsnummern	Versuchsdauer	E=Eiweifs F=Fleisch	Gewichtsverlust auf 100 Theile d. trockenen Stücke	Lage der Stücke
		Stunden			
I	1. Katze	6	E. F.	18,9 24,9	die Stücke waren 0,3 Millim. fortgerückt, das Thier sehr schwach.
	2. Katze	6½	E. F.	18,7 54,7	0,3 Millim. fortgerückt.
	3. Katze	7	E. F.	88,7 60,0	nicht vom Orte entfernt.
	4. Katze	14	E. F.	67,2 51,3	wie bei 3.
	5. Katze	14	F.	86,0	bis zur Mitte des Dünndarms fortgerückt.
II a)	1. Katze	6	E. F.	56,8 67,7	um ⅔ des Dünndarms fortgerückt.
	2. Katze	6	E. F.	82,6 66,9	an der alten Stelle.
	3. Hund	5¼	E. F.	29,8 25,8	wie bei 2.
b)	1. Katze	5	E. F.	22,9 60,4	an der alten Stelle.
	2. Katze	5	E. F.	55,3 24,9	wie bei 1.
	3. Katze	5	E. F.	73,9 79,1	mehr als ⅔ des Dünndarms fortgerückt.
	4. Katze	6¾	E. F.	93,1 65,6	an der alten Stelle.
	5. Katze	6	E. F.	22,8 42,0	wie bei 4.
	6. Katze	6	E. F.	91,8 76,2	um ⅔ des Dünndarms fortgerückt.
	7. Katze	6	E. F.	62,4 64,7	mehr als ⅔ des Dünndarms fortgerückt.

Reihe	Versuchs-nummern	Versuchs-dauer	E=Eiweifs F=Fleisch	Gewichts-verlust auf 100 Theile d. trocke-nen Stücke	Lage der Stücke
		Stunden			
II b)	8. Katze	4	E.		E. bis zum Coecum fortgerückt, der Beutel zerrifs beim herausnehmen, das E. ging verloren.
			F.	23,1	an der alten Stelle.
	9. Katze	5½	E.	18,5	an der alten Stelle.
			F.	19,1	
III	1. Katze	5¾	E.	90,6	bis zum Coecum fortgerückt.
			F.	85,1	
	2. Katze	5¾	E.	86,4	wenige Centimeter fortgerückt.
			F.	71,5	
	3. Hund	6	E.	63,2	um ⅜ des Dünndarms fortgerückt.
			F.	29,4	
	4. Katze	6	E.	70,1	2 Centimeter fortgerückt.
			F.	95,1	

Bei allen diesen Versuchen waren die ungelöst zurückbleibenden Theile der Eiweifsstücke macerirt und weich, die Fleischstücke macerirt, blafs und ihre faserige Structur nicht mehr zu erkennen.

Zieht man aus den Versuchen 1 und 2 der Reihe II a) und den Versuchen 5, 6 und 7 der Reihe II b), welche gleich lange dauerten, die Mittel, so ergiebt sich, dafs in Bezug auf das Gewicht der Resultate, beide Abtheilungen gleichzustellen sind, indem die einfache obere Ligatur anstatt des Korkstöpsels bei II b) keinen Mehrbetrag des Gewichtsverlustes bei den Resultaten dieser Reihe zur Folge hatte, der dann etwa dem in dem Darm vorhandenen Magensaft hätte zugeschrieben werden können. Die Mittel sind für II a), E. 69,7, F. 67,3; für II b), E. 59,0, F. 60,9.

Bei der Beurtheilung des Werthes dieser Resultate, um Schlüsse daraus zu ziehen, kommt es hauptsächlich darauf an,

über die Unmöglichkeit der Mitwirkung des Magensaftes Gewifsheit zu haben, indem durch die Arbeiten von Lenz, Schellbach und Hübbenet bereits dargethan ist, dafs der pancreatische Saft und die Galle für sich die Auflösung der Albuminate weder fördern noch hindern.

Es können hier natürlich nur diejenigen Quantitäten des Magensaftes in Betracht kommen, die vor der Unterbindung des Darms etwa in denselben gelangt seyn konnten, da während der Versuche der Weg durch doppelte Ligaturen unterbrochen war. Hiergegen wurde die Vorsichtsmafsregel getroffen, dafs die Thiere vor den Versuchen im mindesten Falle 24 Stunden hungern mufsten, und es ist nicht anzunehmen, dafs bei leerem Magen und Darm Magensaft durch den Pylorus gelangen werde, da allen Beobachtungen nach die Secretion desselben bei leerem Magen entweder ganz aufhört, oder sehr unbedeutend wird. — Aufserdem sprechen die Resultate der Sectionen aller zu den Versuchen benutzten Thiere gegen die Anwesenheit von Magensaft. Der Dünndarm wurde immer leer gefunden, nur in dem Dickdarm fanden sich zum Theil noch Fäces. Die Schleimhaut des Duodenums reagirte bis dicht an den Pylorus immer alkalisch, was die Abwesenheit von Magensaft in demselben während der Versuche aufser Zweifel stellt.

Betrachten wir jetzt die in der Tabelle aufgeführten Resultate selbst, so finden wir bei jedem einzelnen Versuche eine unzweideutige Gewichtsabnahme der angewandten Eiweifs- und Fleischstücke, die nicht auf blofsem Auslaugen durch das Wasser des Secretes beruhen konnte, indem frisches Fleisch in destillirtem Wasser bei 35 bis 40° C. selbst nach 24 Stunden nicht mehr als 5 pC. seines Gewichtes im trockenen Zustande verliert (Lenz). Die Auflösung dieser Stoffe kann also nur dem eigentlichen Darmsafte zugeschrieben werden. Vergleicht man die einzelnen Versuchsreihen, und zwar die aus den hierzu geeigneten

Versuchen an Katzen gezogenen Mittel des in einer Stunde stattfindenden Gewichtsverlustes,

Reihe		Stündliche Mittel des Gewichtsverlustes	
I.	Versuch 1, 2 und 3 . .	E. 6,47 pC.	F. 7,15 pC.
II.	Alle Versuche, aufser a) 3 und b) 8	E. 10,13 „	F. 9,89 „
III.	Alle Versuche aufser 3 .	E. 14,12 „	F. 14,38 „

so findet man bei der Reihe I, wo das Secret der Brunner'schen Drüsen ausgeschlossen war, die geringste, bei der Reihe II, wo der untere Theil des Duodenums mit dem übrigen Darme in Verbindung stand, also ein Theil des gesammten Secrets der Brunner'schen Drüsen zufliefsen konnte, eine gröfsere, und bei der Reihe III, wo die Fleisch- und Eiweifsstücke in den oberen Theil des Duodenums eingebracht wurden, die gröfste Gewichtsabnahme. Würde bei wiederholten Versuchen dieses Verhältnifs constant gefunden werden, so liefse sich vielleicht etwas Sicheres über den Antheil des Secretes der Brunner'schen Drüsen an dem Verdauungsvermögen des Darmsaftes feststellen. — Die Ursachen der manchmal sehr grofsen Verschiedenheit in den Resultaten der einzelnen Versuche liefsen sich nicht ermitteln.

Ueber die Einwirkung des im Dickdarm abgeschiedenen Secretes wurden keine Versuche angestellt.

Um einen Versuch über die Verwandlung von Stärke in Zucker zu machen, wurde eine Quantität frischen Stärkekleisters durch einen Einschnitt etwa in die Mitte des Duodenums eingebracht, und durch oberhalb und unterhalb angebrachte Ligaturen in einem Darmstück von etwa 2″ Länge eingeschlossen. Nach 5 Stunden wurde der Hund getödtet und geöffnet. Der Kleister war bereits in eine leichtflüssige Masse verwandelt, in der sich durch Jod nur ein Minimum von Stärke nachweisen liefs. Mit schwefelsaurem Kupferoxyd und Kali wurde ein Niederschlag von Kupferoxydul erhalten, woraus die Anwesenheit von Zucker hervorging.

B. Versuche aufserhalb des Körpers.

I. Es wurde bei einem ausgewachsenen Hunde über dem Nabel ein Einschnitt von 2″ Länge in die Linea alba gemacht, und der Ductus choledochus, so wie die beiden Ausführungsgänge des Pancreas unterbunden und vor den Unterbindungsstellen durchschnitten. Darauf wurde an dem oberen Winkel der Wunde nach Bidder's Methode *) eine Gallenfistel, in dem unteren eine Fistel des Dünndarms, auf dieselbe Weise wie eine Magenfistel, angelegt. Darauf wurde die Bauchwunde zugenäht. Am 6. Tage hatte die Eiterung der Wunde fast aufgehört und es konnte durch die Darmfistel ein elastisches Rohr zwei Zoll weit in den Darm eingeführt werden, durch welches im Verlauf einiger Stunden eine geringe Quantität Darmsaft gesammelt werden konnte. Mit diesem Darmsaft wurden Stücke Eiweifs und Fleisch, die, wie vorher, in Säckchen eingenäht waren, in Glasgefäfsen übergossen und einige Zeit einer der Körperwärme entsprechenden Temperatur ausgesetzt, erhalten. Die Stücke wurden auf dieselbe Art behandelt, wie bei den Versuchen innerhalb des Körpers und ihr Gewichtsverlust auf 100 Theile berechnet.

Es wurden zwei Versuche gemacht. Bei beiden reagirte der Darmsaft alkalisch und war mit einigen unlöslichen Speiseresten und etwas Chymus (gelöste Speisen) vermischt; in keinem Falle liefs sich mit der Bernard'schen Probe (Zusatz von Butter, nach einiger Zeit Geruch nach Buttersäure beim Erwärmen) **) pancreatischer Saft darin nachweisen.

Der Darmsaft für den ersten Versuch wurde 5 Stunden nach der Fütterung gewonnen; er war bräunlich und enthielt eine sehr kleine Menge Stärke, der für den zweiten Versuch

*) Diese Annalen LXXIX, 291.

**) Siehe die Abhandlung von Lenz.

wurde 6 Stunden nach der Fütterung gesammelt, war gelblich und enthielt keine Stärke.

1. Dauer 5¼ Stunden	E. 40,7 pC. Gewichtsverlust (trocken)	
	F. 32,1 „ „ „	
2. Dauer 6 Stunden	E. 36,4 pC. Gewichtsverlust (trocken)	
	F. 35,5 „ „ „	

Bei dem Herausnehmen aus den Säckchen war das Eiweifs weich, zum Theil fast breiig, das Fleisch entfärbt, macerirt. Die Flüssigkeit reagirte noch alkalisch und hatte keinen fauligen Geruch.

Mit dem Darmsafte dieses Hundes wurden ferner ein Versuch über die Verwandlung von Stärke in Zucker angestellt. Es wurde frischer, dicker Stärkekleister mit einer reichlichen Menge frisch gewonnenen, filtrirten Darmsaftes übergossen und in einem Ofen einer Temperatur von 40 bis 50° C. ausgesetzt. Nach 10 Minuten war die Mischung schon viel leichter flüssig als vorher. Einige Tropfen gaben mit schwefelsaurem Kupferoxyd und Kali beim Erwärmen einen Niederschlag von Kupferoxydul und es bildeten sich zugleich weifsliche Flocken, da noch unveränderte Stärke zugegen war. Nach 20 bis 30 Minuten war alle Stärke in Zucker verwandelt und nach 6 bis 10 Stunden fand man Milchsäure in der Flüssigkeit.

Bei der Section fand sich der Ductus choledochus, so wie der gröfsere der beiden Duct. pancreatici, nicht wieder hergestellt; der kleinere Ductus pancreaticus war mit vielem plastischem Exsudat umgeben, so dafs selbst die Ligatur nicht mehr aufgefunden werden konnte. Es liefs sich indessen das Stück desselben, welches mit dem Darme zusammenhing, ebenfalls nicht mehr entdecken und der in dem Duodenum enthaltene Schleim gab, mit frischer Butter mehrere Stunden lang einer mäfsigen Wärme ausgesetzt, keinen Geruch nach Buttersäure; aufserdem wurde, wie schon bemerkt, in dem Darmsafte einmal unveränderte Stärke gefunden, und es ist daher nicht wahr-

scheinlich, daſs der kleinere Ductus pancreaticus wieder hergestellt gewesen sey. — Die Gallenblase war leer und in einen langen cylindrischen Canal verwandelt. Die Darmfistel befand sich fast in der Mitte des Dünndarms und die Darmschleimhaut war normal.

H. Einem groſsen Jagdhunde von 14,41 Kilogramm wurde eine Dünndarmfistel angelegt, der Gallengang und die pancreatischen Gänge indessen nicht unterbunden. Am fünften Tage nach der Operation war die Bauchwunde beinahe ganz geheilt und die Fistel gebildet. Man konnte eine elastische Sonde fast 3'' weit nach rechts und links aufwärts in den Darm einführen. Als die Eiterung aufgehört hatte, wurde ein Rohr durch die Fistel in den Darm eingelegt, aus welchem man mehrmals 20 bis 24 Stunden nach der Fütterung von Brod und Gemüse 400 bis 500 Grm. alkalischen, von Galle grün gefärbten Darmsaftes erhielt, dem nur wenig unlösliche Speisereste, aber mehr Epitelien und Schleim beigemischt waren. Pancreatischer Saft lieſs sich mit der Bernard'schen Probe nicht darin entdecken.

Die Gesundheit des Hundes wurde nicht gestört, seine Verdauung und sein Appetit waren gut.

Mit dem Darmsafte dieses Hundes wurden auf dieselbe Weise, wie vorher, Versuche angestellt.

1.	Dauer	6	Stunden.	Gewichtsverlust	E. 47,8	pC. (trocken)
					E. 32,0	„ „
2.	„	6	„	„	E. 34,9	„ „
3.	„	6	„	„	E. 28,9	„ „
4.	„	6	„	„	F. 24,7	„ „
5.	„	6	„	„	F. 31,4	„ „
6.	„	6	„	„	F. 40,3	„ „

Das Eiweiſs war bei dem Herausnehmen mehr oder weniger macerirt und von Galle leicht gefärbt, das Fleisch blaſs und macerirt. Die Flüssigkeit reagirte nach Vollendung eines jeden Versuchs noch alkalisch und hatte keinen fauligen Geruch.

Bei der Section fand sich die Darmfistel 2,3 Meter vom Pylorus entfernt, etwa am Anfange des letzten Drittheiles des Dünndarms. Die Darmschleimhaut war normal.

Vergleicht man die Mittel des in einer Stunde eintretenden Gewichtsverlustes aus den unter I beschriebenen Versuchen, wo die Galle und der pancreatische Saft ausgeschlossen waren, mit den bei II erhaltenen, wo diese Secrete Zutritt hatten

I. E. 6,70 pC. F. 5,87 pC.
II. E. 5,98 „ F. 5,35 „

so geht daraus einerseits das schon bei lebenden Hunden erhaltene Resultat hervor, dafs der Darmsaft unzweifelhaft die Eigenschaft besitzt, Albuminate zu lösen, andererseits aber auch die Thatsache, dafs bei Abwesenheit der Galle und des pancreatischen Saftes dieses Lösungsvermögen nicht vermindert und bei Zutritt derselben nicht vermehrt wird.

Es wurde mit dem Darmsaft dieses Hundes, da sich weder pancreatischer Saft, noch Zucker darin nachweisen liefs, ein Versuch über die Verwandlung der Stärke in Zucker gemacht. Frisch bereiteter dicker Stärkekleister wurde mit Darmsaft übergossen und einer Temperatur von 40° C. ausgesetzt. Nach einer Viertelstunde war die Masse leicht flüssig; da wegen der von Galle herrührenden Färbung die Zuckerprobe nicht sogleich gemacht werden konnte, so wurden die Gallenbestandtheile mit basisch-essigsaurem Bleioxyd gefällt, und dann das in der abfiltrirten Lösung enthaltene Bleioxyd mit Schwefelsäure niedergeschlagen und abermals filtrirt. Die erhaltene Lösung war klar und farblos und gab mit schwefelsaurem Kupferoxyd und Kali beim Erhitzen einen Niederschlag von Kupferoxydul. Die Flüssigkeit enthielt also Zucker.

V. Ueber die Resorption des Fettes, von Ed. Lenz.

Der Zweck der vorliegenden Untersuchung war ursprünglich, eine Wiederholung der interessanten Arbeit Bernard's: „Recherches sur les usages du suc pancréatique dans la digestion" anzustellen, deren Resultate von der pariser Academie der Wissenschaften bestätigt wurden. Im Laufe der Untersuchung stellten sich manche den Resultaten Bernard's widersprechende Ergebnisse heraus, wodurch eine etwas ausgedehntere Reihe von Versuchen nöthig wurde, um für die künftige Forschung eine sichere Basis zu begründen, da das Wesen der Fettverdauung durch die bis jetzt gewonnenen Thatsachen noch keineswegs ins Klare gesetzt worden ist.

Ueber die Resorption des Fettes existiren verschiedene Hypothesen, bei deren Beurtheilung wir immer die auch von dem Verfasser oft beobachtete Thatsache im Auge behalten müssen, dafs alle in den Körper aufgenommenen Fette aufserhalb des Darmcanals, in den Chylusgefäfsen und im Blut, in derselben Form gefunden werden, in welcher wir sie in den Darmcanal einführen, nämlich als neutrale Fette, ungelöst von den sie umgebenden wässerigen Flüssigkeiten. Die Annahme, dafs sie auch in der Form von Seife in dem Chylus vorkommen, was allen Beobachtungen nach jedenfalls nur für ein Minimum der ganzen aufgenommenen Fettmenge würde gelten können, ist noch nicht hinlänglich durch die genauere Untersuchung ermittelt, und der Verfasser selbst hat dieser Ansicht widersprechende Erfahrungen gemacht.

Alle bis jetzt aufgestellten Hypothesen über die Resorption der Fette gründen sich theils auf die Structur und Beschaffenheit der Wände des Darmcanals und der sie umspülenden Flüssigkeiten (Diffusion, Endosmose), theils auf die mechanische oder chemische Theilnahme der Galle, des pancreatischen Saftes

und des Darmsaftes und des in allen diesen Secreten vorkommenden Schleimes (Emulsion, Seifebildung, Zersetzung).

In Bezug auf die *Diffusion* der Fette durch die Darmwand wiederholte der Verfasser die Versuche Valentin's *) und erhielt dasselbe Resultat.

Es wurden zwei Glasröhren mit einander in Verbindung gesetzt und ihre Hohlräume durch eine Membran, die in verschiedenen Fällen aus der Schleimhaut des Dünndarms einer Katze, aus dem serösen Ueberzug einer Ochsenniere und aus dem Mesenterium einer Katze genommen wurde, von einander geschieden. Von diesen Röhren wurde 1) die eine mit Oel, die andere mit destillirtem Wasser; 2) die eine mit Oel, die andere mit Blutserum; 3) die eine mit Oel, die andere mit einer Lösung der Salze des Blutserums in destillirtem Wasser, in demselben Verhältnifs wie im Serum, gefüllt. Eben solches künstliches Blutserum wurde in das eine Rohr gefüllt, während 4) das andere eine Mandelemulsion und 5) eine Emulsion aus Oel, Galle und arabischem Gummi enthielt. Die genannten Flüssigkeiten wurden jedesmal drei Tage lang vermittelst der Membran mit einander in Berührung gelassen, allein in keinem Falle zeigte sich ein Uebertreten des Oeles in die andere Röhre.

Diffusionsversuche an lebenden Thieren wurden in solcher Weise angestellt, dafs Butter durch Kochen mit pulverisirter Alcannawurzel rothgefärbt und dann zur Fütterung von Katzen angewandt wurde. Die Thiere wurden bald darauf getödtet und die Darmzotten sogleich unter das Mikroscop gebracht. Die Epitelialzellen dieser Zotten zeigten in vielen Fällen eine von der Alcanna herrührende gelbliche Färbung und waren zugleich, wie sich leicht aus ihrem Verhalten im auffallenden und durchfallenden Lichte erkennen liefs, mit Fett angefüllt. Diese Anfüllung mit Fett erstreckte sich fast auf alle Zellen, und es

*) Valentin's Lehrbuch der Physiologie. 2. Aufl. Bd. I. §. 277 u. a. a. O.

konnten gleichzeitig keine Gruppen derselben gefunden werden, die mit wässerigem Inhalt erfüllt gewesen wären, wie es die Ansicht Rudolf Wagner's *) verlangt. Der Verfasser konnte leider aus Mangel an Zeit eine hinreichende Anzahl von Versuchen nicht anstellen.

Bernard **) glaubt, dafs zur Aufnahme des Fettes in die Chylusgefäfse wesentlich die Form einer *Emulsion* nothwendig sey, und dafs der pancreatische Saft allein die Eigenschaft besitze, eine solche mit dem Fette zu bilden.

Er stützt sich dabei auf Versuche, die er mit Galle, Blutserum, Speichel, Magensaft und pancreatischem Safte anstellte, indem er jede dieser thierischen Flüssigkeiten mit Fett schüttelte und so eine Emulsion hervorzubringen versuchte. Er giebt an, dafs sich in allen Fällen das Fett schnell wieder von der damit vermischten Flüssigkeit getrennt habe, ausgenommen dann, wenn er pancreatischen Saft angewandt habe, wo die Emulsion noch nach 15 bis 18 Stunden unverändert bestanden habe.

Frerichs, dessen Arbeit noch vor der Vollendung der gegenwärtigen Untersuchung erschien, hat bei ähnlichen vergleichenden Versuchen „nur einen geringen Unterschied zu Gunsten des pancreatischen Saftes" ***) wahrnehmen können.

Dem Verfasser standen zur Wiederholung dieser Versuche hinreichende Mengen pancreatischen Saftes nicht zu Gebote, allein er machte die Versuche mit Ochsen- und Hundegalle. Es wurden 10 CC. neutrales Olivenöl mit einem gleichen Volum frischer Galle geschüttelt, wobei sich die Flüssigkeiten gleichförmig mischten. Nach wenigen Stunden der Ruhe hatte

*) Wagner, Lehrbuch der speciellen Physiologie. 3. Aufl. Leipzig. 1848. S. 263, Anm. 3.

**) Archives générales. Janvier 1849. Annal. de chim. et de phys. Avril 1850.

***) Verdauung, Wagner's Handwörterbuch für Physiologie. Bd. III, S. 848.

sich zwar der gröfste Theil des Oeles sowohl, als der Galle wieder aus der Mischung gesondert, allein zwischen beiden erhielt sich noch eine Schicht der Emulsion, die sich zwar allmälig verminderte, indessen nach zwei Tagen noch 2 CC. einnahm, indem das ursprüngliche Volum der Galle noch um 1½ CC., das des Oeles um ½ CC. vermindert erschien.

Der Verfasser schliefst heraus, dafs, wenn überhaupt die Form der Emulsion zur besseren Resorption des Fettes erfordert werde, jedenfalls der Galle ein eben so grofser Antheil daran zuzuschreiben sey, wie dem pancreatischen Safte, indem dieser die Emulsion durch seine schleimige Beschaffenheit, jene durch den ihr beigemischten Schleim, bewirke, und er erklärt das von dem seinigen verschiedene Resultat Bernard's aus den kleinen Quantitäten der von demselben angewandten Menge Galle (2 CC.).

Die Ansicht, dafs die *Galle*, als alkalische Flüssigkeit, die Fette in Seifen verwandle und auflöse, ist schon von Haller*) aufgestellt, der ihre Eigenschaft als Mittel gegen Fettflecke dabei anführt. Leuret und Lassaigne **) glaubten aus ihren Versuchen mit Fleischstücken, die sie mit Galle übergossen hatten, dasselbe schliefsen zu können. Tiedemann und Gmelin***), Eberle †) und Frerichs ††) erhielten dieser Ansicht widersprechende Resultate.

Der Verfasser überzeugte sich durch den folgenden Versuch, dafs die Galle mit den Fettsäuren Verbindungen eingehen könne. Es wurde eine Quantität Olivenöl mit kaustischem Kali in Seife

*) Elementa physiologiae corporis humani. Lugd. Batav. 1764. T. VI, p. 549 et 550.

**) Recherches physiologiques et chimiques pour servir à l'histoire de la digestion. Paris 1825.

***) Verdauung nach Versuchen. Heidelberg und Leipzig 1821.

†) Physiologie der Verdauung nach Versuchen auf natürlichem und künstlichem Wege. Würzburg 1834.

††) l. c. S. 334.

verwandelt und aus dieser die Säure mit Salzsäure abgeschieden. Von der so erhaltenen filtrirten Oelsäure wurden 11,5 CC. mit demselben Volume frischer Ochsengalle geschüttelt und 6 Tage lang einer Temperatur von 35° C. ausgesetzt. Schon nach 24 Stunden liefsen sich drei Schichten unterscheiden, die sich mit der Zeit immer schärfer von einander abzeichneten. Am sechsten Tage betrug das Volum der unteren, aus Galle bestehenden Schicht 10 CC.; das der oberen, aus Oelsäure bestehenden, betrug 7,5 CC. und die mittlere, die von grünlichweifser Farbe war, nahm 5 CC. ein. Die Substanz der mittleren Schicht war in Wasser löslich, welches sie weifs färbte, und zeigte unter dem Mikroscop eine Menge Krystalle. Mit Aether behandelt gab sie nur eine geringe Quantität Oelsäure an denselben ab, und bei der Behandlung mit Salzsäure trennte sie sich sogleich in zwei neue Schichten, von denen die obere aus Oelsäure, die untere aus einer Lösung von Chlornatrium bestand. Dasselbe Resultat wurde mit Hundsgalle erhalten.

Die Experimente von Leuret und Lassaigne mit rohem Fleische wurden in folgender Weise wiederholt. Ein Muskelsegment wurde in kleine Stücke zerschnitten und dieselben wohl durch einander gemischt. Darauf wurden :

1) 10 Grm. dieses Fleisches mit Galle übergossen und 24 Stunden lang bei 35° C. stehen gelassen; dann wurde die Galle durch ein gewogenes Filter abfiltrirt und dieses mit dem darin zurückgebliebenen Fleisch bei 100° C. getrocknet, bis keine Verminderung des Gewichtes mehr eintrat. Aus dem Gewichte des getrockneten Rückstandes wurde dann derselbe für 100 Grm. Fleisch berechnet.

2) 10 Grm. dieses Fleisches wurden mit destillirtem Wasser übergossen und im Uebrigen wie die erste Portion behandelt.

3) 10 Grm. wurden sogleich bei 100° C. getrocknet und der trockene Rückstand auf 100 Grm. berechnet.

Diese Versuche wurden zu drei verschiedenen Malen an-

gestellt und jedesmal wurde bei 1) und 2) der trockene Rückstand um etwa 5 pC. geringer gefunden, als bei 3). Das erste Mal waren die Rückstände von 1) und 2) fast ganz gleich; bei dem zweiten Male war der trockene Rückstand von 1) ein wenig gröfser als von 2) und bei dem dritten Male war er bei 2) etwas gröfser als bei 1). Da die Unterschiede in diesen beiden Fällen 0,75 pC. und 1,25 pC. nicht überstiegen, so läfst sich annehmen, dafs sie in den möglichen Versuchsfehlern oder in der nicht ganz gleichmäfsigen Beschaffenheit des Fleisches ihren Grund haben mochten. Jedenfalls geht aus diesen Experimenten hervor, dafs die Gewichtsverminderung des Fleisches durch die Galle nicht in der Lösung des darin enthaltenen Fettes ihren Grund haben konnte, da die Behandlung mit Wasser denselben Gewichtsverlust zur Folge hatte, wie die die Behandlung mit Galle.

Dieses Resultat wird durch eine Reihe von directen Versuchen mit neutralem Fette bestätigt:

1) Ausgewaschenes Schweinefett wurde durch Erhitzen auf 100° C. von Wasser befreit, gewogen und, mit frischer Ochsengalle übergossen, 48 Stunden lang einer Temperatur von 35° C. ausgesetzt. Darauf wurde es erkalten gelassen, die Galle abfiltrirt, abermals bei 100° C. getrocknet und wieder gewogen. Es wurde kein Gewichtsverlust beobachtet.

2) Getrockneter Talg wurde geschmolzen und mit frischer Hundegalle geschüttelt; die Mischung wurde 24 Stunden lang bei 35° C. stehen gelassen und im Uebrigen wie im vorhergehenden Versuche verfahren. Es war kein Gewichtsverlust eingetreten.

Speck wurde in kleine Stückchen zerschnitten und diese gehörig untereinander gemengt. Von diesen Stückchen wurden

3) 7 Grm. mit 21 Grm. frischer Schweinsgalle übergossen und 24 Stunden bei 35° C. stehen gelassen. Bei demselben Verfahren, wie bei den vorhergehenden Versuchen, wurden auf 100 Grm. Speck 91,8 Grm. trockener Rückstand erhalten.

4) Eine Portion desselben Speckes wurde mit destillirtem Wasser übergossen und sonst wie vorher behandelt. Es wurden 92,6 pC. Rückstand erhalten.

5) Eine dritte Portion desselben Speckes gab mit Aether behandelt 90,4 pC. Fett.

Die geringe Differenz zwischen den trockenen Rückständen der Versuche 3) und 4) (0,8 pC.) berechtigt uns nicht, bei 3) eine Lösung des Fettes durch die Galle anzunehmen, da dieselbe überdiefs möglicher Weise von der Verwandlung der geringen in dem Speck vorhandenen Menge von Fettsäure in Seife herrühren konnte.

Es geht aus allen diesen Versuchen mit Galle hervor, dafs die Galle zwar Fettsäuren verseifen, allein neutrales Fett nicht auflösen kann.

Ueber den Einflufs der Galle auf die Fettresorption im lebenden Thiere wird später die Rede seyn.

Wir kommen jetzt zur Betrachtung der Ansicht, nach welcher der *pancreatische Saft* bei der Fettresorption eine wesentliche Rolle spielen soll. Eberle *) wurde zuerst aufmerksam auf die Fähigkeit des pancreatischen Saftes, mit Fetten eine Emulsion zu bilden und nimmt an, dafs dieser daher dem Chylus Fett zuführen müsse. Bernard **) entdeckte die merkwürdige Eigenschaft des pancreatischen Saftes, die Fette in ihre näheren Bestandtheile, Fettsäuren und Glycerin, zu zerlegen, und Frerichs ***) wiederholte seine Versuche hierüber mit demselben Erfolge; die folgenden, von dem Verfasser angestellten Versuche bestätigen diese Thatsache ebenfalls.

Der pancreatische Saft von 6 Hunden wurde sowohl für sich, als auch mit Wasser, Magensaft und Galle vermischt, mit

*) l. c.

**) L'Institut. Nro. 748, 3. Mai 1848.

***) l. c.

Butter und Oel in Berührung gebracht und der Eintritt der Zersetzung durch den Geruch nach Buttersäure und die saure Reaction des Gemenges erkannt. Bei Versuchen mit Oel diente die eintretende saure Reaction als Kennzeichen. Gleichzeitige ähnliche Versuche wurden über die Verwandlung der Stärke durch den pancreatischen Saft in Zucker gemacht.

Der pancreatische Saft wurde gewöhnlich durch die Einführung einer silbernen Röhre in den Ausführungsgang des Pancreas erhalten, wie sich aus mehreren Angaben des Verfassers schliefsen läfst, da er die bei diesen Versuchen angewandte Methode nicht besonders beschreibt.

Bei dem Versuche 3, erste Reihe, wurde pancreatischer Saft angewandt, der 52 Stunden lang aufbewahrt worden war.

Die Versuche 5 der zweiten, 9 und 10 der dritten, 4, 16, 17, 18, 19, 20 der vierten Reihe wurden mit einem durch Auspressen des Pancreas des Hundes V mit ein wenig Wasser gewonnenen pancreatischen Safte angestellt. Der Hund wurde zu diesem Zwecke am vierten Tage nach der Operation, welcher er zur Gewinnung des zu den übrigen Versuchen dienenden pancreatischen Saftes unterworfen worden war, getödtet.

Bei den Versuchen der dritten Reihe, mit beigemischtem Magensaft, wurde der Magensaft aus der künstlichen Magenfistel eines Hundes erhalten.

Für alle Versuche der fünften und die Versuche 4 und 5 der sechsten Reihe wurde die Galle und der pancreatische Saft gleichzeitig von demselben Hunde genommen.

Die Versuche, die in der folgenden Tabelle I. übersichtlich zusammengestellt sind, wurden in solcher Weise angestellt, dafs immer ein Gramm pancreatischer Saft mit den in der Tabelle in Grammen angegebenen Gewichtsmengen der genannten Substanzen vermischt und die Mischung eine Zeit lang beobachtet wurde.

Tabelle I.

Versuchsnummer	Versuchsdauer, Stunden	Wasser	Butter	Oel	Geruch nach Buttersäure, saure Reaction
Erste Reihe:					
Hund I. 1.	6	—	0,5	—	Geruch, sauer
„ „ 2.	6	—	—	0,5	sauer
„ III. 3.	3	—	2,0	—	Geruch
„ IV. 4.	3	—	2,0	—	„
„ „ 5.	3	—	—	2,0	sauer
Zweite Reihe:					
Hund II. 1.	3	1,65	4	—	Geruch, sauer
„ IV. 2.	3	2,87	2	—	Geruch
„ „ 3.	3	6,15	2	—	„
„ V. 4.	4	6,15	4	—	Geruch, deutlich
„ „ 5.	4	1,64	2	—	„ „
„ VI. 6.	12	6,20	4	—	„ „
„ „ 7.	12	12,30	4	—	„ „
Dritte Reihe:		Magensaft	Butter		
Hund III. 1.	3	0,37	2		Geruch
„ IV. 2.	3	0,37	2		„
„ V. 3.	4	0,74	2		„ deutlich
„ VI. 4.	12	1,48	4		„ „
„ V. 5.	12	1,48	2		„ schwach
„ „ 6.	4	2,22	2		„ „
„ VI. 7.	12	2,96	4		„ „
„ IV. 8.	18	0,74	4		kein Geruch
„ V. 9.	6	0,74	2		„ „
„ „ 10.	6	1,11	2		„ „
„ III. 11.	24	1,48	2		„ „
„ IV. 12.	18	1,85	4		„ „
„ III. 13.	24	1,85	2		„ „
„ V. 14.	12	4,45	4		„ „
„ VI. 15.	12	4,45	4		„ „
„ V. 16.	12	5,56	4		„ „
„ IV. 17.	18	5,56	4		„ „
„ III. 18.	24	5,56	4		„ „
„ „ 19.	24	7,42	4		„ „
		Salzsäure			
„ IV. 20.	14	0,0730	2		„ „
„ „ 21.	14	0,0365	2		„ „
„ „ 22.	14	0,0073	2		„ „

Versuchsnummer.	Versuchsdauer, Stunden	Magensaft	Galle	Butter	Geruch nach Buttersäure, saure Reaction
Vierte Reihe :					Geruch
Hund III. 1.	24	7,42	13,50	4	kein Geruch
„ IV. 2.	18	1,85	4,49	4	„ „
„ „ 3.	18	3,71	4,49	4	„ „
„ V. 4.	4	1,11	0,90	2	Geruch, schwach
„ III. 5.	3	0,37	1,00	2	Geruch
„ IV. 6.	3	0,37	1,00	2	„
„ IV. 7.	3	0,74	1,79	4	„
„ V. 8.	4	0,38	1,79	2	„ deutlich
„ „ 9.	4	0,74	1,79	2	„ „
„ „ 10.	4	0,74	3,59	4	„ „
„ „ 11.	4	1,48	3,59	4	„ „
„ „ 12.	4	1,48	1,79	4	„ „
„ „ 13.	4	1,48	5,37	4	„ „
„ „ 14.	4	2,22	3,59	4	„ „
„ „ 15.	4	2,22	5,37	4	„ „
„ „ 16.	4	2,22	10,79	4	„ „
„ „ 17.	4	0,74	2,69	2	„ „
„ „ 18.	4	0,74	1,79	2	„ „
„ „ 19.	4	0,74	0,90	2	„ „
„ „ 20.	4	0,92	1,34	2	„ „
„ „ 21.	4	1,11	2,69	2	„ „
„ VI. 22.	12	1,48	5,39	4	„ „
„ „ 23.	12	1,48	3,59	4	„ „
„ „ 24.	12	1,48	2,69	4	„ „
„ „ 25.	12	1,48	1,34	4	„ „
„ „ 26.	12	2,22	5,39	4	„ „
„ „ 27.	12	2,96	7,19	4	„ „
„ „ 28.	12	2,96	3,59	4	„ „
„ „ 29.	12	2,96	1,79	4	„ „
„ „ 30.	12	4,45	13,50	4	„ „
„ „ 31.	12	4,45	10,79	4	„ „
„ „ 32.	12	4,45	8,00	4	„ „
„ „ 33.	12	4,45	5,39	4	„ „
„ „ 34.	12	4,45	3,59	4	„ „
			Kali caust.		
„ „ 35.	12	4,45	1,00	2	Geruch
Fünfte Reihe :		Wasser	Galle		
Hund II. 1.	3	1,65	1,0	4	Geruch, sauer
„ „ 2.	3	1,65	3,6	4	„ „
„ „ 3.	3	1,65	17,9	4	„ „

Versuchsnummer.	Dauer Stunden	Magensaft	Galle	Stärke-kleister	Zuckerbildung
Sechste Reihe :					
Hund IV. 1.	3	—	—	10,0	Zucker
Katze I. 2.	3	—	—	15	„
„ II. 3.	5	—	—	10	„
Hund II. 4.	3	—	3,59	10	„
„ „ 5.	3	—	17,98	10	„
„ III. 6.	3	0,38	—	10	„
„ „ 7.	3	1,85	—	10	„
„ V. 8.	15	1,85	—	10	„
„ III. 9.	3	3,71	8,50	15	„
„ „ 10.	3	7,42	13,50	15	„
„ V. 11.	15	1,85	4,497	10	„
		Essigsäure			
„ „ 12.	15	0,0342	—	10	„
Katze I. 13.	12	—	—	15 2 Butter	Zucker, später Geruch

Die Versuche der *ersten* und *zweiten* Reihe zeigen, dafs die Zerlegung der Fette von dem pancreatischen Safte aller Hunde, selbst bei einer Verdünnung mit 6 und 12 Theilen Wasser (Versuch 3, 4, 6, 7 zweite Reihe), bewirkt wurde.

Aus den Versuchen der *dritten* Reihe geht hervor, dafs der Magensaft bisweilen schon, wenn seine Quantität nur einen Bruchtheil von derjenigen des pancreatischen Saftes beträgt, die Wirkung des letzteren auf die Fette schwächt oder ganz aufhebt. In gröfseren Quantitäten beigemischt, verhinderte er dieselbe vollkommen (Versuch 14 bis 19). Denselben Effect hatte Salzsäure (Versuch 20 bis 22).

Die Versuche der *vierten* Reihe zeigen uns, wie unter 34 Fällen 31 mal der hemmende Einflufs des sauren Magensaftes durch Zusatz von Galle wieder aufgehoben wurde, indem selbst bei Zusatz von sehr grofsen Quantitäten Magensaft bei Gegenwart einer entsprechenden Menge von Galle die Zerlegung der Butter

durch pancreatischen Saft eintrat (Versuch 30 bis 34). Zusatz von Kali (Versuch 35) hatte denselben Erfolg, wie Galle, und es wird daher wahrscheinlich, dafs die hemmende Wirkung des Magensaftes von der Säure derselben herrühre.

Die Galle für sich hindert die Wirkung des pancreatischen Saftes auf Fette nicht, wie aus den Versuchen der *fünften* Reihe hervorgeht.

Die Versuche der *sechsten* Reihe zeigen, dafs die Eigenschaft des pancreatischen Saftes, Stärke in Zucker zu verwandeln, weder durch den Magensaft oder durch Essigsäure, noch durch die Galle beeinträchtigt wird.

Zwei Versuche mit pancreatischem Safte des Hundes II., der mit Alkohol präcipitirt, und dadurch, dafs er einen Monat lang der Temperatur von 30 bis 40° C. ausgesetzt war, getrocknet und darauf in destillirtem Wasser gelöst wurde, gaben weder mit Butter noch auf Stärke eine Wirkung.

Einige Versuche mit Essigsäure mit und ohne Galle, und Butter gaben nach 12 Stunden immer einen schwächeren oder stärkeren Geruch nach Buttersäure. Mit Milchsäure wurden zu wenige Versuche angestellt, um ein sicheres Resultat zu erhalten.

Mehrere Versuche mit dem pancreatischen Safte von Katzen, der sowohl von lebenden Thieren, als auch durch Auspressen des Pancreas gewonnen wurde, gaben für sich und bei Zusatz von Magensaft, mit Butter dieselben Resultate, welche bei den Hunden erhalten wurden. Der durch Auspressen gewonnene pancreatische Saft einer neugebornen Katze gab mit Butter in 24 Stunden keinen Geruch nach Buttersäure und mit Stärkekleister in 15 Stunden keinen Zucker.

Um zu erkennen, ob die Zerlegung der Fette durch den pancreatischen Saft auch im lebenden Organismus eintrete, wurden Katzen mit Butter gefüttert und der Inhalt des Magens, des Dünn- und Dickdarms, des Ductus thoracicus, der Pfortader und der Gallenblase auf die Gegenwart von freier Buttersäure

untersucht. Die zu untersuchende Substanz wurde, wenn sie im geronnenen Zustande oder in der Kälte nicht nach Buttersäure roch, etwas erwärmt, wo die geringste Spur freier Buttersäure sich durch den Geruch zu erkennen giebt. Wurde auf diesem Wege ein negatives Resultat erhalten, so wurden der Substanz einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zugesetzt und erwärmt, um die Buttersäure, wenn sie etwa von mineralischen Basen gebunden vorhanden gewesen wäre, frei zu machen *). Es wurden folgende Reihen von Experimenten angestellt:

I. Zwei Katzen wurden 6 und 14 Stunden nach der Fütterung, eine dritte 14 Stunden nach der ersten, und 6 Stunden nach der zweiten Fütterung mit Butter, getödtet. Bei jeder derselben wurde in keinem der angegebenen Contenta Buttersäure gefunden, obgleich die Chylusgefäfse und der Ductus thoracicus von milchigem Chylus strotzten.

II. Bei zwei Katzen wurde nach 36stündigem Hungern durch einen Einschnitt in der Linea alba, nach der Methode von Frerichs, das Duodenum dicht am Pylorus fest unterbunden, um den Eintritt des Magensaftes in den Darm zu verhindern. Einige Linien unter der Ligatur wurde das Duodenum durch einen kleinen Einschnitt geöffnet und durch diesen flüssige Butter in den Darm eingespritzt, deren Austritt in die Bauchhöhle durch eine zweite Ligatur um den Darm unterhalb des Einschnittes und oberhalb der Mündungen des Gallen- und pancreatischen Ganges, so dafs die Galle und der pancreatische Saft Zutritt hatten, verhindert wurde. Der Darm wurde darauf zurückgebracht und die Wunde durch Nähte geschlossen. Die eine Katze wurde 9, die andere 11 Stunden nach der Operation getödtet.

---

*) Die Riechproben wurden der gröfseren Sicherheit halber neben dem Verfasser jedesmal von Prof. Schmidt angestellt, ohne dafs demselben vorher das erwartete Resultat bekannt gewesen wäre.

In beiden Fällen verbreitete der Darminhalt, der sauer reagirte, nachdem er erkaltet war, einen deutlichen Geruch nach Buttersäure, der beim Erwärmen jedesmal wieder verschwand, allein in dem Inhalte des Ductus thoracicus, der Pfortader und der Gallenblase war weder durch Erkaltenlassen oder durch Erwärmen, noch mit Schwefelsäure eine Spur von Buttersäuregeruch zu entdecken.

III. Um den Antheil des pancreatischen Saftes an der Bildung der Buttersäure zu ermitteln, wurde nun bei drei Katzen, die man 36 Stunden hatte hungern lassen, um der Abwesenheit des pancreatischen Saftes im Darme gewifs zu seyn, die oberste Ligatur unterhalb der Mündungen der Ausführungsgänge des Pancreas und der Gallenblase angelegt, und sonst wie bei den vorigen Versuchen verfahren. Die erste Katze wurde 7 Stunden, die beiden andern 12 Stunden nach der Operation getödtet. In keinem dieser drei Fälle liefs sich im Darminhalt, der auch nicht sauer reagirte, im Ductus thoracicus, in der Gallenblase oder in der Pfortader die Anwesenheit von Buttersäure erkennen.

IV. Bei fünf Katzen wurde der Ductus pancreaticus vor seinem Eintritt in den Darm unterbunden, so dafs der pancreatische Saft vollkommen von dem Darm ausgeschlossen war. Eine sechste Katze hatte zugleich eine Gallenfistel.

Von den vier ersten Katzen wurde die erste 6, die zweite 14 Stunden nach der Fütterung, die dritte 30 Stunden nach der ersten und 8 Stunden nach der zweiten, die vierte 19 Stunden nach der ersten und 5 Stunden nach der zweiten Fütterung mit Butter getödtet. Bei keiner fand sich im Magen und Darm, in der Galle oder dem Blute der Pfortader eine Spur von Buttersäure. Der Inhalt des Ductus thoracicus wurde blofs bei der dritten untersucht und enthielt ebenfalls keine Buttersäure.

Die fünfte Katze wurde 27 Stunden nach der ersten, und 6 Stunden nach der zweiten Fütterung mit Butter, getödtet.

Hier zeigte sich in dem Inhalte des Dickdarms, nachdem die Butter mit Aether extrahirt und der anhängende Aether verdampft war, bei Zusatz von Schwefelsäure und Erwärmen ein deutlicher Geruch nach Buttersäure.

Die sechste Katze, deren Gallen- und pancreatischer Gang unterbunden war, wurde 49 Stunden nach der ersten und 9 Stunden nach der zweiten Fütterung mit Butter, getödtet. Es liefs sich weder in dem Inhalte des Verdauungscanals, noch in dem des Ductus thoracicus und der Pfortader Buttersäure nachweisen.

Fafst man die Resultate dieser vierzehn Versuche zusammen, so findet man :

1) Wenn sich die Butter vor ihrem Eintritte in dem Darmcanal mit dem Magensafte vermischen kann, auch bei Zutritt des pancreatischen Saftes keine Buttersäure im Darm (I), während bei Zutritt des pancreatischen Saftes und bei Abschlufs des Magensaftes im Darm Buttersäure gebildet wird (II). Dieses Resultat stimmt mit dem der dritten Versuchsreihe der Tabelle I. überein.

2) Bei Abschlufs des pancreatischen Saftes wurde keine freie Buttersäure im Darm gefunden, obgleich, wie der fünfte Versuch der Reihe IV. lehrt, die Trennung der Fette in Säure und Basis auch ohne die Mitwirkung des pancreatischen Saftes im lebenden Organismus vor sich gehen kann.

3) Niemals wird das Fett in den Chylusgefäfsen gesunder Thiere in anderer Form, als in der ihm eigenthümlichen als neutrales Fett, gefunden, in der es sich auch durch das Mikroscop leicht darin nachweisen läfst.

Die Gründe, auf welche Bernard bei seiner Annahme, dafs der *pancreatische Saft* zur Bildung einer Emulsion mit dem Fett und der dadurch herbeigeführten Resorption derselben nothwendig sey, aufser den schon angeführten sich hauptsächlich stützt, sind folgende zwei Beobachtungen :

Er fand bei Hunden und Kaninchen, die nach Unterbindung des pancreatischen Ganges mit Fett gefüttert wurden, die Chylusgefäfse immer mit klarer, durchsichtiger Flüssigkeit gefüllt, und niemals mit dem bei gesunden Thieren gewöhnlichen weifsen, milchigen Chylus *).

Er fand, dafs die weifse Farbe des Chylus bei Kaninchen erst 35 Centimeter unterhalb der Mündung des Ductus choledochus, nämlich erst von der Mündung des pancreatischen Ganges an, in den Chylusgefäfsen auftrete **).

Was die erste dieser Beobachtungen betrifft, so hat schon Frerichs die Ursache dieser Erscheinung nachgewiesen, indem er bei seinen Versuchen sowohl bei Ausschlufs des pancreatischen Saftes, als der Galle, durch aufgenommenes Fett milchige Chylusgefäfse fand, sobald nur die durch die Operation hervorgerufene Entzündung nicht zu heftig war. War die Entzündung stark, so war der Chylus blafs.

Der Verfasser theilt uns über denselben Gegenstand eine Reihe von Experimenten mit, welche diese Erfahrung von Frerichs aufs Vollkommenste bestätigen.

Es wurden zuerst bei vier Katzen die Ausführungsgänge des Pancreas unterbunden und die Thiere wurden, nachdem sie einige Zeit vorher mit Butter gefüttert worden waren, durch Strangulation getödtet. Die Operation wurde bei allen Versuchen von Professor Bidder ausgeführt, indem er durch einen 2 bis 3'' langen Einschnitt in der Linea alba die Bauchhöhle öffnete, das Netz zur Seite schob und das Duodenum durch einen gelinden Zug so weit in die Wunde hervorzog, dafs man den Gallengang und den pancreatischen Gang erblicken konnte. Mit Hülfe eines stumpfen Hakens wurde dann der letztere mit einer festen Ligatur umgeben und bei 1, 2 und 4

*) L'Institut Nro. 748 und a. a. O.

**) L'Institut Nro. 791.

zwischen dieser und dem Darme durchschnitten. Der Verlauf der einzelnen Experimente war folgender :

1) Am 12. September um Mittag wurde die Operation gemacht. Die Entzündung schien nicht sehr heftig zu seyn, indem die Katze am 15. schon freiwillig Fleisch frafs. Am 16. und 17. September wurde derselben flüssige Butter durch den Mund eingespritzt, und 6 Stunden nach der letzten Fütterung mit Butter wurde das Thier getödtet. Im Magen und Darm bis zur Mitte des Dünndarms fand man flüssige Butter, die beim Ausfliefsen fest wurde. Die Chylusgefäfse waren vom Pylorus an bis zur Mitte des Dünndarms, so weit die zuletzt eingenommene Butter gelangt war, alle mit weifsem Milchsafte erfüllt, ebenso die Cisterna chyli. Im Ductus thoracicus war der Chylus noch nicht milchig, sondern nur weifslich gefärbt, weil der Fett enthaltende Chylus noch nicht so weit vorgerückt war. Von der Mitte des Dünndarms bis zum Coecum war der Darmcanal ganz leer, er enthielt weder Butter noch Darmschleim. Im Dickdarm und Mastdarm fanden sich wenige Contenta, aus Schleim, Fäcalsubstanz und wenig Butter bestehend, die Katze hatte indessen 5 Stunden vor ihrem Tode eine Darmentleerung gehabt, die gröfstentheils aus Butter bestand, welche an der Luft fest wurde.

Die Ligatur des Ductus pancreaticus war schon gelöst, aber die Stücke desselben waren noch getrennt. Das am Darm sitzende Ende schien durch festes Exsudat geschlossen zu seyn, so dafs man vom Darm aus nicht die feinste Sonde hindurch bringen konnte, was bei dem Pancreasende möglich war.

2) Die Operation wurde ebenfalls am 12. September gemacht und hatte eine heftige Entzündung zur Folge. Am 16. und 17. September bekam das Thier Butter durch den Mund injicirt und wurde 5 Stunden nach der letzten Injection getödtet. Am 15. September war der Dünndarm durch die Wunde vorgefallen, wurde aber eine Stunde darauf wieder reponirt. Die

Chylusgefäfse, besonders des mittleren Theiles des Dünndarms, waren deutlich weifs gefärbt, obwohl nicht so strotzend, wie bei der ersten Katze; sie hatten fast das Ansehen von Perlenschnüren. — In der Brusthöhle fanden sich plastische und flüssige Exsudate, die Zeichen heftiger Entzündung. — Die Ligatur um den Ductus pancreaticus war noch fest.

3) Am 17. October wurde die Operation gemacht. Der Ductus pancreaticus wurde hier blofs mit einer Ligatur umgeben und nicht durchschnitten. Am 18. und 19. October bekam die Katze Butter und wurde 6 Stunden nach der letzten Fütterung getödtet. Mit Ausnahme der von den ersten sechs Zollen des Dünndarms entspringenden waren alle Chylusgefäfse bis ans Ende desselben, so wie die Cisterna chyli und der Ductus thoracicus mit weifsem Milchsafte gefüllt. Die Ligatur am pancreatischen Gange lag noch fest und es konnte eine Sonde vom Pancreas sowohl, wie vom Darm aus bis zu der verschlossenen Stelle geführt werden, allein es war nicht möglich, auch nur eine Schweinsborste hindurch zu bringen. Auch mit Hülfe des Mikroscops liefs sich keine Oeffnung entdecken und man konnte daher sicher seyn, dafs der pancreatische Saft 53 Stunden lang verhindert war, in den Darm zu gelangen. Die Zeichen der Entzündung waren sehr unbedeutend.

4) Die Operation mit Durchschneidung wurde am 24. Oct. gemacht. In der Nacht nach dem 25. Oct. wurde dem Thiere flüssige Butter durch den Mund injicirt und 12 Stunden später, am Morgen des 26. Oct., wurde dasselbe getödtet. Die Chylusgefäfse, besonders der ersten Hälfte des Dünndarms, sowie die Cisterna chyli waren milchig gefärbt. Der Ductus thoracicus war weniger ausgesprochen weifs, jedoch wurde die darin enthaltene Flüssigkeit, nachdem man durch einen Einstich einen Theil derselben entleert hatte, von dem aus den Gefäfsen des Darmcanals nachfliefsenden Chylus ebenfalls milchig gefärbt. Dieser Chylus gerann nicht an der Luft. — Die Ligatur lag

noch fest und die durchschnittene Stelle war nicht wieder vereinigt.

Bei diesen vier Versuchen war der Zutritt des pancreatischen Saftes in den Darm jedesmal wenigstens 36 Stunden vor der ersten Fütterung, und wenigstens 48 Stunden vor der Strangulation vollkommen verhindert und die Thiere erhielten niemals das Fett in der Form einer Emulsion. Bei den Experimenten 1, 2 und 4 fand es sich auch im Darm nicht emulsirt, wohl aber bei dem Versuche 3, wo alle im Darm enthaltene Butter die Form einer Emulsion angenommen hatte.

Es folgen nun zwei Versuche, für welche Prof. Bidder die Operation mit der Modification ausführte, dafs er zuerst den Ductus pancreaticus durch einen Einschnitt eröffnete und durch diesen eine kleine silberne Röhre einführte, die dann mit einer Ligatur befestigt wurde. Diese Röhre ragte mit den Enden des Ligaturfadens durch die geschlossene Bauchwunde nach Aufsen hervor und diente eine Zeit lang dazu, den ausfliefsenden pancreatischen Saft aufzusammeln. Zuletzt wurde die Röhre sammt der Ligatur herausgezogen, ohne die Wunde wieder zu öffnen, wodurch der Ductus pancreaticus nothwendig zerrissen werden mufste.

5) Die zuletzt beschriebene Operation wurde am 19. Oct. an einer Katze gemacht. Am Mittage des 20. Oct. wurde die Röhre entfernt und am Abende dieses Tages bekam das Thier flüssige Butter durch den Mund eingespritzt. Den folgenden Morgen, 14 Stunden nach der Butterinjection und 48 Stunden nach der Operation, wurde das Thier getödtet. Der Ductus pancreaticus war zerrissen und durch beide Enden liefs sich eine Sonde in den Darm und das Pancreas einführen.

Die Chylusgefäfse des oberen Theils des Dünndarms waren deutlich weifs und sahen wie Perlenschnüre aus. In dem Darm fand sich Butter in Gestalt einer Emulsion.

6) Am 31. Oct. wurde die Operation mit der Röhre an

dem unteren gröfseren pancreatischen Gange eines Hundes gemacht; der obere kleinere wurde blofs unterbunden. Am Mittag des 2. Nov. wurde die Röhre entfernt, worauf sich zwischen den Suturen der Wunde ein trübes alkalisches Secret ergofs, welches Stärke fast augenblicklich in Zucker verwandelte und bei 100° C. coagulirte, welches aber die Fette nicht zerlegte und daher Bernard's „suc pancréatique morbide" war.

Am Morgen des 3. und 4. Nov. wurde der Hund mit Fleisch gefüttert und an dem letzteren Tage 2¼ Stunden nach der Fütterung getödtet. Die Chylusgefäfse des ganzen Darms und der Ductus thoracicus enthielten milchigen Chylus. Der obere der pancreatischen Gänge war noch fest unterbunden, der untere zerrissen.

7) Am 28. Sept. wurde an einer Katze die bei den vier ersten Versuchen beschriebene Unterbindung gemacht, ohne den pancreatischen Gang zu durchschneiden. An den beiden folgenden Tagen erhielt das Thier flüssige Butter durch den Mund eingespritzt und wurde am 30. Sept. 6 Stunden nach der letzten Injection durch Strangulation getödtet. Die Chylusgefäfse, besonders der unteren Hälfte des Dünndarms, führten milchige Flüssigkeit. Die Ligatur hatte den Ductus pancreaticus schon durchschnitten und die beiden Stücke waren wegsam für eine Sonde.

Bei den drei letzten Versuchen war der pancreatische Gang immer in zwei Stücke getrennt, die nicht wieder verwachsen waren, und obgleich keines von diesen unterbunden war, so wird doch Niemand, der die Engheit des Canales kennt, an die Möglichkeit glauben, dafs unter solchen Umständen pancreatischer Saft in den Darm hätte gelangen können. Wir können den drei letzten Versuchen daher dasselbe Gewicht beilegen, wie den vier ersten, und aus allen den Schlufs ziehen, dafs bei Ausschlufs des pancreatischen Saftes von dem Darm die Aufnahme des Fettes nicht gehindert ist; die Chylusgefäfse fanden sich

im Gegentheil immer mit milchiger Flüssigkeit angefüllt und die erste der beiden zuletzt mitgetheilten Beobachtungen Bernard's wäre somit widerlegt.

Die beiden folgenden Experimente sind zur Prüfung einer Beobachtung Brodies' über die Bedeutung *der Galle* für die Fettresorption angestellt. Brodie giebt an, dafs nach Unterbindung des Gallenganges neugeborener Katzen in den Chylusgefäfsen keine milchige, sondern durchsichtige Flüssigkeit gefunden werde *).

8) Einer Katze wurde am 5. Nov. Mittags der Ductus choledochus unterbunden und eine Gallenfistel angelegt. Am Abend des 6. und am Morgen des 7. Nov. wurde dem Thier flüssige Butter durch den Mund eingespritzt und dasselbe 9 Stunden nach der letzten Einspritzung durch Strangulation getödtet. Am Dünndarm fanden sich die Chylusgefäfse weder sehr zahlreich, noch sehr stark angefüllt, aber deutlich weifs gefärbt. Der Ductus thoracicus enthielt eine trübe opalisirende Flüssigkeit, die bei gelindem Druck auf die Eingeweide durch den aufsteigenden Chylus eine weifsliche Farbe annahm. Die Ligatur um den Gallengang lag noch fest, so dafs von keiner Seite eine Sonde hindurch geführt werden konnte. Der Ductus pancreaticus war ganz und wegsam. Die Gallenblase enthielt keine Galle. In der Unterleibshöhle fanden sich die Zeichen heftiger Entzündung.

9) Am 22. Nov. wurde einer Katze eine Gallenfistel angelegt und mit dem Gallengange zugleich der Ductus pancreaticus unterbunden, so dafs weder die Galle, noch der pancreatische Saft Zutritt in den Darm hatten. Am Abende desselben Tages und am Morgen des 23. und des 24. Nov. erhielt das Thier Butter und 9 Stunden nach der letzten Einspritzung wurde es getödtet. Die Chylusgefäfse des Dünndarms waren, wenn gleich

*) Magendie, Journal de Physiologie T. III, p. 93. 1823.

in geringerer Zahl wie bei gesunden Thieren, doch deutlich milchweifs gefärbt und der Ductus thoracicus enthielt milchigen Chylus, obgleich er ebenfalls nicht stark angefüllt war. Der Darmcanal war schlaff und zeigte auf den Reiz der Luft oder auf mechanische Reizung keine Contractionen mehr.

Aus diesen beiden letzten Versuchen geht hervor, dafs eine Aufnahme von Fett in die Chylusgefäfse auch bei verhindertem Zutritt der Galle in den Darm stattfindet; eine Erfahrung, die Magendie *) schon vor 25 Jahren gemacht hat.

Die zuletzt beschriebenen 9 Experimente sind diejenigen aus einer Reihe von 33 Experimenten, bei welchen die Anfüllung der Chylusgefäfse mit milchigem Chylus unzweifelhaft war, während die übrigen denselben Erfolg nicht hatten. Dieser ungünstige Erfolg konnte meistens keiner andern Ursache, als der heftigen Entzündung zugeschrieben werden, welche häufig den Tod der Thiere, oder bei gewaltsamer Tödtung eine offenbare Lähmung des Darmcanals zur Folge hatte, der dann erschlafft war und sich auf keinen Reiz mehr contrahirte.

Nachdem sich der Verfasser durch die bis hierher mitgetheilten Versuche überzeugt hatte, dafs keines der Secrete, denen man vorher ausschliefslich die Eigenschaft zugeschrieben hatte, die Resorption des Fettes zu vermitteln, zur Aufnahme von Fett unbedingt nothwendig sey, schritt er zur Entscheidung der Frage, ob nicht diese Secrete, zugleich mit dem Darmsaft, durch ihre Eigenschaft, die *feine Vertheilung* oder *Emulsion der Fette* zu bewirken, zur Resorption derselben wesentlich beitragen.

Der Verfasser stützt sich bei den hierüber angestellten Versuchen auf die Beobachtung Boussingault's **), dafs bei Enten in derselben Zeit immer die gleiche Menge Fett, etwa 0,8 Grm.

*) Précis élémentaire de Physiologie T. II, p. 117, 118. Paris 1825.

**) Ann. de Chim. et de Phys. 3 sér. T. XVII, p. 458. Paris 1846.

in der Stunde, aufgenommen werde. Er setzt voraus, im Falle dasselbe Gesetz auf Katzen oder Hunde seine Anwendung finde, dafs dann die Menge des von diesen Thieren aufgenommenen Fettes vermindert werden müsse, wenn die Menge der zur feinen Vertheilung desselben dienenden Substanz vermindert werde, und zwar in demselben Verhältnifs, wie diese.

Er sucht zuerst in einer Reihe von Versuchen die im normalen Zustande aufgenommene Quantität des Fettes festzustellen und bestimmt dann die bei Abschlufs der Galle und des pancreatischen Saftes resorbirte Menge.

Zu diesem Zwecke wurden Katzen entweder mit fettreicher Nahrung von bekanntem Fettgehalt gefüttert, oder das Fett wurde direct in den Darm eingebracht. Durch Abzug der in den Excrementen, oder, wenn die Thiere zu Ende des Versuches getödtet wurden, auch in dem Darm enthaltenen Fettmenge von der eingenommenen wurde dann die Quantität des in einer gewissen Zeit auf ein bestimmtes Körpergewicht der Thiere aufgenommenen Fettes bestimmt.

Die Thiere, die während der Dauer der Versuche immer an Gewicht abnahmen, wurden für jeden Versuch kurz vor der ersten und kurz vor der letzten Einnahme von Fett gewogen und die Hälfte des Unterschiedes wurde dann von dem bei der ersten Wägung erhaltenen Gewichte abgezogen. Was übrig blieb, wurde als das constante Gewicht des Thieres während der Dauer des Versuches betrachtet und diente zur Berechnung der auf 1 Kilogramm des Thieres in einer Stunde von demselben aufgenommenen Fettmenge (relative Menge).

Der Fettgehalt der Nahrung wurde bestimmt, indem aus einem Theile des Futters das Fett mit Aether extrahirt, bei 100° C. getrocknet und gewogen wurde. Das Gewicht der eingenommenen Nahrung wurde durch Wägen der Katzen vor und nach dem Fressen erhalten.

Alle während der Dauer eines Versuches abgegangenen Excremente wurden gleichförmig untereinander gemischt und jedesmal etwa 20 Grm. mit Aether ausgezogen, um die darin enthaltene Fettmenge kennen zu lernen. Bei denjenigen Thieren, die nach dem Versuche getödtet wurden, wurde der Inhalt des ganzen Verdauungscanals mit einem Spatel sorgfältig von der Schleimhaut entfernt und die ganze Masse mit Aether extrahirt.

Die Versuche sind in der Tabelle II übersichtlich zusammengestellt.

Die Experimente der Reihe I wurden an gesunden Thieren angestellt, um die normale Menge des in derselben Zeit resorbirten Fettes kennen zu lernen. Im Anfang frafsen die Thiere freiwillig grofse Mengen von Fett, später mufste es ihnen eingespritzt werden. Alle Thiere erhielten jedesmal mehr Fett in der Nahrung, als sie aufnehmen konnten, und litten defshalb, wenn die Versuche mehrere Tage dauerten, an heftigen Diarrhoeen. Die Dauer der Versuche wurde von der ersten Fütterung mit Fett bis 24 Stunden nach der letzten gezählt. 36 Stunden nach der letzten Fütterung war für das unbewaffnete Auge in den Excrementen schon keine Spur von Fett mehr zu entdecken, allein die Thiere erhielten trotzdem zur Vorsicht nach der letzten Einspritzung nichts mehr zu fressen und die Excremente wurden bis 60 Stunden nach derselben noch gesammelt.

Zu den Versuchen 1 und 2 dienten sehr junge Thiere. Die Versuche 4 und 5 wurden mit derselben Katze angestellt, und zwischen beiden lag ein Zeitraum von 8 Tagen, in dem das Thier mit Fleisch gefüttert wurde. Bei dem Versuche 7 wurde das Thier schon 15 Stunden nach der ersten Fütterung getödtet.

Die Experimente der Reihe II wurden bei Zutritt des pancreatischen Saftes und der Galle mit directer Einspritzung des Fettes in den Darm angestellt, um einen Vergleich mit den Experimenten der Reihe III zu haben, die mit Ausschlufs der genannten Secrete durch Unterbindung des Darms unter den

Mündungen des Gallenganges und pancreatischen Ganges auf dieselbe Weise ausgeführt wurden. Die Operationen wurden bei beiden Versuchsreihen nach der schon beschriebenen Frerichs'schen Methode (S. 340 u. 341, II u. III) gemacht. Diese Methode wurde der Unterbindung der Ausführungsgänge der Gallenblase und des Pancreas vorgezogen, weil sie sowohl mit geringerer Verletzung des Thiers und einer weniger starken Zerrung der Eingeweide, als auch schneller ausgeführt werden kann. Die peristaltische Bewegung des Darms wird durch diese Operation nicht beschleunigt, obgleich oft Brechbewegungen eintreten, die aber bei der Unterbindung der Ausführungsgänge ebenfalls unvermeidlich sind. Man kann aufserdem den Versuch immer vor dem Eintritte der die Resorption hindernden Entzündung beendigen.

Um bei dem Beginne der Versuche die Gegenwart der Galle und des pancreatischen Saftes in dem Darme ganz zu vermeiden, oder wenigstens ihre Menge auf ein Minimum zu reduciren, liefs man die Thiere jedesmal die letzten 36 Stunden vor dem Versuche hungern, da bei leeren Verdauungsorganen keine, oder nur äufserst geringe Mengen von Galle und pancreatischem Safte *) in den Darm ergossen werden.

Die Versuche der Reihe IV sind nach Unterbindung des Gallenganges angestellt. Zu dem Versuch 13 diente ein Hund, dem 16 Tage vorher Prof. Bidder eine Gallenfistel angelegt hatte. Der Versuch 14 wurde mit derselben Katze gemacht, welcher am 22. Nov. der Gallengang und der pancreatische Gang unterbunden worden war (S. 348).

---

*) Bernard, Archives générales T. XIX, Jan. 1849, 3. Expérience.

Alle Gewichtsangaben der Tabelle sind in Grammen.

Tabelle II.

	Versuchsnummer.	Versuchsdauer. Stunden.	Constantes Gewicht des Thieres.	Nahrung S. = Speck, F. = Fleisch, O. = Ochsenfett, B. = Butter.	In der Nahrung enthaltenes Fett.	In den Excrementen und dem Darm enth. Fett.	In der Stunde von dem ganzen Thier resorbirtes Fett. Absolute Menge.	Von 1 Kilogr. Thier in 1 Stunde resorbirtes Fett. Relative Menge.
Reihe I	1. Katze	96	691,5	F. 122,5 S. 96,4	5,60 88,98	33,13	0,64	0,92
	2. Katze	72	850,0	S. 45,4 O. 57,0	41,90 51,52	36,61	0,78	0,92
	3. Katze	192	1086,5	F. 190,7 S. 274,6	8,96 253,45	120,13	0,74	0,68
	4. Katze	96	1315,5	B. 167,0	143,70	57,61	0,89	0,68
	5. Katze	96	1542,0	B. 175,5	151,01	60,00	0,94	0,61
	6. Katze	192	1737,0	F. 327,0 S. 250,0	15,36 230,77	36,15	1,09	0,62
	7. Katze	15	2610,0	B. 46,7	36,92	14,82	1,47	0,56
Reihe II	8. Katze	9	1600,0	B. 39,0	30,83	18,68	1,34	0,84
	9. Katze	11	2573,0	B. 38,0	30,04	9,21	1,89	0,73
Reihe III	10. Katze	12	2136,3	B. 34,0	26,88	5,17	1,80	0,84
	11. Katze	8	1905,3	B. 26,0	21,36	10,77	1,32	0,69
	12. Katze	12	2370,0	B. 29,0	23,82	10,14	1,14	0,48
Reihe IV	13. Hund	144	4477,5	F. 1180,0 S. 171,0 B. 29,0	55,46 157,85 24,95	99,22	0,96	0,21
	14. Katze	48	4165,25	B. 70,4	51,54	21,75	0,62	0,14

Anm. Zur Vervollständigung der Reihe IV geben wir die Berechnung der von Schellbach in seiner Abhandlung über die Galle (diese Annal. S. 290) mitgetheilten Beobachtungen. Ein Hund mit einer Gallenfistel, der täglich gewogen wurde, hatte in 13 Tagen das mittlere Gewicht von 5,38 Kilogramm. Er nahm in derselben Zeit 293,6 Grm. neutrales Fett ein, von denen in den Fäces 129,9 Grm. wieder abgingen; es blieben also im Körper 163,7 Grm. Dieses auf 1 Kilogramm des Thieres berechnet, giebt in der Stunde resorbirtes Fett 0,098 Grm. Ein gesunder Hund von 8 Kilogramm verbrauchte in 5 Tagen 460,5 Grm. Fett, von dem nur 7,812 Grm. mit den Fäces wieder abgingen. Der Hund hatte also im Ganzen 452,688 Grm. und auf 1 Kilogramm seines Gewichtes in der Stunde 0,47 Grm. Fett resorbirt.

Unter den Versuchen der Reihe I stimmt die relative Menge des resorbirten Fettes bei 3, 4, 5 und 6 fast genau überein. Die gröfste Differenz ist 0,07. Der Verfasser glaubt daher 0,6 Grm. auf 1 Kilogrm. Katze als die normale Menge des in einer Stunde von einem gesunden Thiere aufgenommenen Fettes ansehen zu können. Die in den Versuchen 1 und 2 gefundenen

relativen Mengen sind zwar gleich, allein gröfser als die der übrigen Versuche, was der Verfasser aus dem stärkeren Nahrungsbedürfnifs junger Thiere erklären zu müssen glaubt. Der Versuch 7 gab eine geringere relative Menge, offenbar wegen seiner kürzeren Dauer.

Bei den Versuchen der Reihe II, wo die Galle und der pancreatische Saft Zutritt hatten, wurden gröfsere relative Mengen, als die normalen, erhalten. Bei den Versuchen der Reihe III, die unter denselben Umständen, wie die vorigen, jedoch unter Abschlufs des pancreatischen Saftes und der Galle angestellt waren, wurde bei 10 eine gröfsere, bei 11 eine der normalen gleiche und bei 12 eine kleinere relative Menge erhalten, bei dem Versuche 12 indessen übertraf die absolute Menge diejenige der Versuche 1 bis 6.

Der Verfasser zieht hieraus folgende Schlüsse :

1) Das Gesetz, dafs auf dasselbe Gewicht der Thiere in derselben Zeit immer nur eine bestimmte Menge Fett resorbirt werden kann, scheint auch auf Katzen seine Anwendung zu finden. Die Menge des aufgenommenen Fettes wechselt bei Katzen zwischen 0,6 und 0,9 Grm. auf 1000 Grm. des Gewichtes der Thiere in einer Stunde.

2) Die Quantität des in einer Stunde auf 1000 Grm. Thier resorbirten Fettes wird nicht augenblicklich vermindert, sobald der Galle und dem pancreatischen Safte, welche zur feinen Vertheilung des Fettes beitragen, der Zutritt in den Darm abgeschnitten wird.

3) Es ist also nicht anzunehmen, dafs die Aufnahme des Fettes aus dem Darm in die Chylusgefäfse abhängig sey von der Verwandlung derselben in eine Emulsion.

Aus den Versuchen der Reihe IV geht hervor, dafs bei vollkommenem und dauerndem Abschlufs der Galle dem Darm zwar noch Fett resorbirt wird, allein dafs die relative Menge dieses aufgenommenen Fettes wesentlich vermindert ist. Aus

den hiermit übereinstimmenden Versuchen Schellbach's geht hervor, dafs diese Verminderung beim Hunde wenigstens die Hälfte der im normalen Zustande aufgenommenen Fettmenge beträgt. Die Galle befördert also die Aufnahme des Fettes aus dem Darmcanal in die Chylusgefäfse.

Aufser den in der Tabelle II mitgetheilten Versuchen wurden noch drei andere an Katzen über die Resorption des Fettes in dem Magen angestellt. Es wurde den Thieren nach 24stündigem Hungern der Pylorus unterbunden und in die unter dem Kehlkopfe geöffnete Speiseröhre flüssige Butter eingespritzt; darauf wurde die Speiseröhre unter dem Einschnitt mit einer Ligatur fest geschlossen. Bei jedem dieser Versuche entstanden die heftigsten Brechbewegungen, so dafs bei dem abnormen Zustande des Magens unmöglich ein sicheres Resultat erwartet werden konnte. Bei der Section fand sich der Magen immer mit vielem Magensaft erfüllt und von Gasen ausgedehnt. Nur bei einem der drei Versuche fand man zwischen den Mengen des injicirten und des im Magen vorgefundenen Fettes einen Unterschied, der gröfser schien, als dafs man demselben einen Beobachtungsfehler hätte zuschreiben können. Die Differenz betrug 3,56 Grm., die absolute Menge 0,17 und die relative 0,07 Grm. Es ist trotzdem nicht wahrscheinlich, dafs Fett aus dem Magen resorbirt werde, da einmal das Fett immer nur wenige Stunden in dem Magen der Thiere verweilt, und dann, weil man von dem Magen nie weifse Chylusgefäfse ausgehen sieht. Der Verfasser fand in dem Magen von Katzen nicht länger als 4 bis 5 Stunden nach der Fütterung immer noch Fett, und zwar, dicht unter dem Pylorus, vom Darm, aber niemals von dem Magen längere Zeit mit Fett gefütterter Thiere ausgehende Chylusgefäfse.

Zwei Versuche, bei welchen man Stearin mit Butter und mit Schleim von arabischem Gummi vermischt in den Magen der Thiere brachte, ergaben kein Resultat.

Um die letzte von Bernard angeführte Beobachtung für die Nothwendigkeit des pancreatischen Saftes zu der Fettresorption, dafs bei Kaninchen die weifse Färbung der Chylusgefäfse erst unter der Einmündung des pancreatischen Ganges in den Darm gefunden werde, näher zu prüfen, wurden vier Versuche mit Kaninchen angestellt.

1) Einem ausgewachsenen Kaninchen wurden etwa 15 Grm. Olivenöl eingegeben. Nach 6¼ Stunden wurde das Thier getödtet und die Bauchhöhle sogleich geöffnet. Das erste weifse Chylusgefäfs befand sich 14 Centimeter unterhalb des Pylorus und 22 Centimeter oberhalb der Insertion des Ductus pancreaticus. In einer Strecke von 10 Ctm. von diesem Punkte an wurden aufserdem noch 6 bis 8 weifse Chylus führende Gefäfse gefunden, die vermöge ihrer Farbe von dem Dünndarm an durch das ganze Mesenterium leicht verfolgt werden konnten. Man überzeugte sich mit Hülfe des Mikroscopes, dafs die weifse Farbe dieses Chylus von Fetttröpfchen herrührte. Von da an bemerkte man nur wenig weifse Gefäfse bis etwa 5 Ctm. unter dem Eintritt des Ductus pancreaticus, von wo sie fast bis an das Ende des Dünndarms wieder häufiger und schneeweifs wurden. Auf der letzten Strecke des Dünndarms wurden sie wieder seltner und erschienen wie oberhalb des Ductus pancreaticus. Obgleich das Thier 24 Stunden vor dem Anfange des Versuches nichts gefressen hatte, war doch sein Magen und Darm mit Gras noch angefüllt.

2) Einem ausgewachsenen Kaninchen wurden 15 Grm. Olivenöl eingegeben und das Thier 5¼ Stunden darauf getödtet. Hier verhielt sich die Anordnung der weifsen Chylusgefäfse wie sie Bernard beschreibt, nämlich oberhalb des Ductus pancreaticus fanden sich keine und unterhalb desselben waren sie weifs und stark angefüllt.

3) Einem ausgewachsenen Kaninchen wurden in Zwischenräumen von 2 Stunden immer 12 Grm. Olivenöl eingegeben und

das Thier 4½ Stunden, nachdem es die erste und ½ Stunde, nachdem es die letzte Portion erhalten hatte, getödtet. Bis 10 Ctm. unterhalb des Pylorus fanden sich keine weifsen Chylusgefäfse, allein von da an bis zur Insertion des Ductus pancreaticus waren sie zwar weniger häufig, allein eben so stark mit weifsem Chylus angefüllt, als unterhalb dieser Insertion. Auch die Blutgefäfse, die neben den Chylusgefäfsen verlaufen, waren oberhalb der Insertion seltner, als unterhalb derselben.

4) Ein ausgewachsenes Kaninchen, welches man vorher nicht hatte hungern lassen, bekam etwa 20 Grm. Olivenöl und wurde 1½ Stunden darauf getödtet. Oberhalb des Ductus pancreaticus wurden nur zwei Chylusgefäfse von einer etwas bläulichen Farbe gefunden. Unterhalb seiner Insertion waren die Gefäfse häufiger, allein ebenfalls von schwacher, bläulichweifser Farbe, was offenbar daher kam, dafs noch nichts von dem Oele selbst resorbirt worden war, und die Gefäfse verdankten ihre Färbung wahrscheinlich den geringen Mengen des in dem Futter (Heu) enthaltenen Fettes. Bei der Oeffnung des Darmcanals fand man das Oel bis 14 Ctm. unterhalb der Insertion des Ductus pancreaticus vorgerückt.

In dem zweiten dieser Versuche ist der Verfasser der Methode Bernard's gefolgt und hat auch dasselbe Resultat wie dieser erhalten. Aus dem dritten Versuche scheint dem Verfasser die Ursache der Verschiedenheit des von Bernard erhaltenen Resultats von dem seinigen klar hervorzugehen, sie liegt nämlich einerseits darin, dafs die Chylusgefäfse oberhalb der Insertion des Ductus pancreaticus überhaupt seltner sind, und dann in dem Umstand, dafs Bernard seine Thiere erst 5 bis 6 Stunden, nachdem er ihnen das Oel eingegeben hatte, tödtete. Zu dieser Zeit konnte der weifse Milchsaft die oberen Gefäfse sehr leicht schon wieder verlassen haben. Das Auffinden weifser Chylusgefäfse in dem ersten Versuche leitet der Verfasser von der Anfüllung des Magens und Darms mit Speiseresten ab, die ein

langsameres Fortrücken und gleichmäfsigere Verbreitung des Oeles bewirkte.

Jedenfalls geht aus diesen vier letzten Versuchen hervor, dafs die Gegenwart des pancreatischen Saftes nicht die Ursache der Fettresorption seyn kann.

Ueber die Beziehungen der verbrennlichen Bestandtheile der Nahrung zu dem Lebensprocefs;

von *J. Liebig.*

(Fortsetzung und Schlufs von S. 221 des vorhergehenden Heftes.)

Wenn wir in's Auge fassen, dafs der thierische Körper, nicht blofs eine Quelle von Kraft und von vitalen Wirkungen, sondern auch ein Apparat von Wärmeerzeugung ist, dafs die in dem Leibe eines erwachsenen Menschen täglich erzeugte Wärmemenge hingereicht haben würde, um in einem Jahr zwanzig bis fünfundzwanzig tausend Pfund Wasser von dem Gefrierpunkt bis zum Siedepunkt zu erhitzen; wenn wir uns erinnern, dafs die animalische Wärme eine Folge der Verbindung des im Athmungsprocefs aufgenommenen Sauerstoffs ist, der sich im Leibe mit gewissen Bestandtheilen der Nahrung oder des Körpers verbindet, und dafs die täglich erzeugte Wärmemenge in bestimmtem Verhältnifs steht zu der Menge des verbrauchten Sauerstoffs, so giebt die oberflächlichste Beobachtung zu erkennen, dafs die Elemente der plastischen Nahrungsstoffe an der Hervorbringung der täglich erzeugten Wärmemenge nur einen sehr untergeordneten Antheil haben konnten.

Vergleichen wir in der That die Menge der täglich verzehrten plastischen Nahrung mit der in derselben Zeit verbrauchten

Sauerstoffmenge, so finden wir, dafs die verbrennlichen Elemente der ersteren bei weitem nicht hinreichen, um den in das Blut übergegangenen Sauerstoff in Kohlensäure und Wasser zu verwandeln. Der thierische Körper nimmt weit mehr Sauerstoff auf, ein Pferd fünfmal, ein Schwein sechsmal mehr, als zur vollständigsten Verbrennung der plastischen Nahrung erforderlich wäre.

Wenn demnach die brennbaren Elemente der plastischen Nahrungsstoffe zur Wärmeerzeugung dienten, so würde die ganze Menge, welche ein Pferd in dem Heu und Hafer, ein Schwein in den Kartoffeln täglich verzehrt, nur hingereicht haben, um deren Athmungs- und demzufolge Wärmebildungsprocefs, beim Pferde 4½ Stunden, beim Schwein 4 Stunden täglich zu unterhalten, oder sie werden fünf- bis sechsmal soviel von diesen Nahrungsmitteln geniefsen müssen.

Aber selbst in diesem letztern Fall ist es ausnehmend zweifelhaft, ob diese Stoffe ihren Eigenschaften nach unter den Verhältnissen, in denen sie im Organismus dem Sauerstoff dargeboten werden, die dem Leibe nöthige Temperatur hervorgebracht und den Wärmeverlust ersetzt haben würden; denn unter allen organischen Substanzen gehören die plastischen Bestandtheile der Nahrung zu denen, welche die Eigenschaft der Verbrennlichkeit und Wärmeentwicklung im allergeringsten Grade besitzen.

Unter den Elementen des Thierkörpers besitzt der Stickstoff die schwächste Anziehung zum Sauerstoff und was noch weit auffallender ist, er raubt allen verbrennlichen Elementen, mit denen er sich verbindet, mehr oder weniger ihre Fähigkeit, mit dem Sauerstoff eine Verbindung einzugehen, d. h. zu verbrennen.

Jedermann kennt die ausnehmende Entzündlichkeit des Phosphors und Wasserstoffs, aber durch ihre Verbindung mit Stickstoff entstehen Körper, denen unter den gewöhnlichsten Verhältnissen die Eigenschaft der Entzündlichkeit und Verbrennlichkeit völlig abgeht. Der Phosphor für sich entzündet sich schon

bei der Temperatur des menschlichen Körpers, er ist leicht oxydirbar durch verdünnte Salpetersäure; der weifse, der Kreide ähnliche Phosphorstickstoff wird erst in der Rothglühhitze und im Sauerstoffgase verbrennlich, ohne fortzubrennen, und wird durch verdünnte Salpetersäure nicht mehr angegriffen. Das Ammoniak, die Wasserstoffverbindung des Stickstoffs, enthält in zwei Volum drei Volum Wasserstoff, aber trotz dem grofsen Gehalte an diesem so leicht entzündlichen und verbrennlichen Bestandtheil ist das Ammoniakgas durch einen glühenden Körper nicht mehr entzündlich, es brennt selbst in reinem Sauerstoffgas nicht mehr fort. Die meisten Stickstoffverbindungen sind, verglichen mit andern, schwerverbrennlich, sie sind schwerentzündlich und werden nicht zu den Brennstoffen gerechnet, weil sie während der Verbrennung nur einen geringen Wärmegrad entwickeln, welcher nicht hinreicht, um die zunächst liegenden Theilchen auf die Entzündungstemperatur zu bringen. Nur das kohlenstoffreiche Cyan und die Blausäure sind in Gasform entzündlich und brennen angezündet fort.

In ganz ähnlicher Weise verhält sich das Albumin in dem alkalischen Blut; vergleicht man seine Fähigkeit, sich mit dem Sauerstoff zu verbinden, mit der, welche die stickstofffreien Verbindungen Milchzucker, Traubenzucker und Fett besitzen, so steht es zu diesen in einem ähnlichen Verhältnifs, wie etwa Silber zum Eisen, und wenn wir die Bestandtheile des thierischen Körpers nach ihrer Verbrennlichkeit, wie die Metalle, in edle und unedle ordnen wollten, so bestehen die geformten Theile desselben aus den edelsten, welche die organische Natur hervorbringt.

Ueberall, wo es den blöden Sinnen des Menschen vergönnt ist, einen Blick in die Tiefe der Schöpfung zu werfen, erkennt er die Gröfse und Weisheit des Urhebers der Welt; das gröfste Wunder, was er zu begreifen fähig ist, das sind die unendlich einfachen Mittel, durch deren Zusammenwirken die Ordnung im

Weltall wie im Organismus erhalten, und das Leben und die Fortdauer der organischen Wesen gesichert ist. Ohne den mächtigen Widerstand, welchen die stickstoffhaltigen Bestandtheile des Thierkörpers, ihrer eigenthümlichen Natur gemäfs, vor allen andern der Einwirkung der Atmosphäre entgegenzusetzen vermögen, würde das organische Leben nicht bestehen.

Wenn das aus den plastischen Nahrungsstoffen entstehende Blutalbumin im gröfseren Grade das Vermögen besäfse, die Respiration zu unterhalten, so würde es vollkommen unfähig für den Ernährungsprocefs seyn. Wäre das Albumin für sich zerstörbar oder veränderlich durch den eingeathmeten Sauerstoff, in dem Kreislauf des Blutes, so würde der verhältnifsmäfsig kleine Antheil, welcher täglich den Blutgefäfsen durch die Verdauungsorgane zugeführt wird, sehr rasch verschwinden, die geringste Störung in der Function der letzteren würde dem Leben eine Grenze setzen müssen.

So lange das Blut neben dem Albumin noch Materien enthält, die es in seiner Verwandtschaft zum Sauerstoff übertreffen, so lange wird der Sauerstoff keine zerstörende Wirkung auf diesen Hauptbestandtheil des Blutes ausüben können, und die Bedeutung der stickstofffreien Bestandtheile der Nahrung ist damit erklärt.

Das Stärkmehl, der Zucker, das Fett, sie dienen zum Schutze der Organe und, in Folge der Verbindung ihrer Elemente mit dem Sauerstoff, zur Erhaltung der Temperatur des Körpers.

Die schwefel- und stickstoffhaltigen Bestandtheile der Nahrung vermitteln die Fortdauer der Kraftwirkungen, die stickstofffreien dienen zur Wärmeerzeugung; die ersteren sind die Formbildner und Krafterzeuger, die andern unterhalten den Respirationsprocefs, es sind *Respirationsmittel*.

Die Nothwendigkeit des gleichzeitigen Vorhandenseyns der

plastischen und der Respirationsmittel und ihrer richtigen Mischung in der Nahrung ist hiernach einleuchtend. Die Summe beider, welche der Körper täglich bedarf, ist abhängig von der aufgenommenen Sauerstoffmenge, ihr relatives Verhältniss ist abhängig von dem Wärmeverlust und von dem Verbrauch an Kraft.

Bei gleichem Kraftverbrauch in der Arbeit bedarf der Mensch im Sommer ein kleineres Verhältniss an Respirationsmitteln, als im Winter, im Süden weniger als im Norden, und wenn der Mensch dem Gewichte nach, gleiche Quantitäten davon in verschiedenen Jahreszeiten oder Klimaten geniefst, so sind diese, in dem einen Fall, wie die organischen Säuren und der Zucker, reicher an Sauerstoff, in dem andern, wie der Thran und Speck des Polarländers, reicher an verbrennlichen Elementen.

Weder die Bildung der Organe aus den Bestandtheilen des Blutes, noch ihre Verwendung zu Kraftwirkungen kann gedacht werden, ohne die Gegenwart der stickstofffreien Materien. Wir finden in dem Hühnerei auf 10 Theile Albumin 15 Theile stickstofffreie Substanz (Fett in Stärkmehl ausgedrückt), von welcher der gröfste Theil während der Bebrütung verschwindet. Durch die Verbindung der Bestandtheile des Fettes mit dem Sauerstoff der Luft wurde eine gewisse Wärmemenge entwickelt und die Wirkung der Bebrütungswärme unterstützt, es wurde Kohlensäure und Wasser gebildet, und durch letzteres das verdunstende Wasser zum Theil ersetzt; durch die Gegenwart des Fettes wurde zuletzt die Wirkung des Sauerstoffs im Gleichgewichte gehalten und auf das richtige Maas seines zu Erzeugung der Gebilde nöthigen Antheils zurückgeführt. Das athmende Thier verbraucht aber eine weit gröfsere Menge Sauerstoff, als zu gleichen Zwecken das Ei während seiner Bebrütung, und es mufs demgemäfs die Menge der stickstofffreien Bestandtheile seiner Nahrung im Verhältniss zu diesem Mehrverbrauch

an Sauerstoff stehen. Man kann vielleicht hieraus schliefsen, dafs das Verhältnifs der stickstofffreien zu den plastischen Stoffen im Hühnerei das Minimum ist, welches die warmblütigen Thiere in Beziehung auf den Gehalt an diesen letzteren in ihrer Nahrung bedürfen.

Der Milchzucker und Traubenzucker (der sich aus dem Stärkmehl und Rohrzucker in dem Verdauungsprocesse bildet) verschwinden im Blute mit ganz aufserordentlicher Schnelligkeit, so dafs es nur in sehr wenigen Fällen gelungen ist, diese Materien im Blute nachzuweisen. In gleicher Weise verschwindet in einem Menschen oder Thiere, dessen Gewicht sich von Tag zu Tag nicht ändert, das täglich genossene Fett.

Wenn der Nahrung der Thiere eine gröfsere Menge Fett zugesetzt wird, als dem eingeathmeten Sauerstoff entspricht, so häuft sich dieser Ueberschufs in Zellen an, deren Hüllen aus der nämlichen Substanz bestehen, welche den Hauptbestandtheil der Membranen und der Knochen ausmacht. Wenn die Bestandtheile des Blutes oder der Nahrung für diese Zellenbildung nicht ausreichen, so wird die Substanz der Muskeln dazu verbraucht, das Thier gewinnt an Fett und nimmt ab an Fleisch; über diesen Punkt hinaus häuft sich bei den Gänsen z. B. das Fett im Blute an, es tritt Krankheit, zuletzt der Tod ein. (Persoz in Ann. de chim. et de phys. T. XIV, p. 417. N. S.)

Wenn die Thiere in ihrer Nahrung ein gröfseres Quantum von plastischen und stickstofffreien (nicht fetten) Nahrungsstoffen geniefsen, als zur Unterhaltung ihres Lebens- und Athmungsprocesses erforderlich ist, so häufen sich die plastischen Bestandtheile in der Form von Fleisch und Zellgewebe an, die stickstofffreien (Zucker, Milchzucker etc.) verwandeln sich in Fett.

Diese wichtige Thatsache, dafs der aus dem Stärkmehl der Körnerfrüchte, der Kartoffeln, der Samen der Leguminosen in der Verdauung entstehende Zucker bei ausreichendem Material für die Zellenbildung, im Leibe der Thiere in Fett übergeführt

wird, ist durch die Versuche von Persoz und Boussingault (a. a. O. S. 419) aufser Zweifel gestellt.

Es ist bereits hervorgehoben worden, dafs Traubenzucker und Milchzucker eine der Kohlensäure ähnliche Zusammensetzung besitzen; auf ein Aeq. Kohlenstoff enthält die Kohlensäure zwei Aeq. Sauerstoff, der Trauben- und Milchzucker enthalten auf dieselbe Menge Kohlenstoff ebenfalls zwei Aequivalente, nämlich ein Aeq. Sauerstoff und an der Stelle des zweiten Aeq. Sauerstoffs ein Aeq. Wasserstoff. Die Ueberführung des Zuckers in Kohlensäure besteht demnach in letzter Form in einer Wasserbildung; der im Athmungsprocefs aufgenommene Sauerstoff verbindet sich mit dem Wasserstoff des Zuckers zu Wasser, und wenn der Platz des ausgetretenen Wasserstoffs eingenommen wird von dessen Aequivalent Sauerstoff, so geht der Zucker rückwärts gerade auf in Kohlensäure über. Nach dieser Vorstellung findet in dem lebendigen Körper keine eigentliche Verbrennung des Kohlenstoffs statt, sondern die Kohlensäure wird durch einen sogenannten Substitutionsprocefs, in diesem Fall Verwesungsprocefs, aus einem an Wasserstoff reichen Körper gebildet, dessen Wasserstoff oxydirt und hinweggenommen und durch ein oder mehrere Aequivalente Sauerstoff ersetzt wird.

Die nächste Bedingung der Fettbildung, oder der Ablagerung der verbrennlichen Elemente der Respirationsmittel im Zellgewebe des Körpers, ist *Mangel an Sauerstoff;* wäre dessen Menge zureichend gewesen, um den Kohlenstoff und Wasserstoff derselben in Kohlensäure und Wasser zu verwandeln, so würden diese Elemente wieder ausgetreten seyn; kein Theil derselben hätte sich in der Form von Fett in dem Körper anhäufen können.

Die Bekanntschaft mit den Erscheinungen der Gährung verstattet uns einen Blick in die Vorgänge, durch welche im Leibe der Thiere der sauerstoffreiche Zucker in das sauerstoffarme Fett übergeführt wird.

Die Gährung ist stets in ihrem Resultate eine Spaltung eines zusammengesetzten Atoms in eine sauerstoffreiche und in eine sauerstoffarme Verbindung; indem sich in der Alkoholgährung eine gewisse Quantität von Sauerstoff von den Elementen des Zuckers in der Form von Kohlensäure trennt, erhalten wir den brennbaren, leichtentzündlichen, sauerstoffarmen Alkohol; durch Austreten von Kohlensäure und einer gewissen Menge Wasser erhalten wir aus denselben Zuckerarten das Fuselöl, welches in seinen physikalischen Eigenschaften den Fetten noch weit näher steht; wenn die Abscheidung der Kohlensäure von dem Zucker begleitet ist von der Trennung einer gewissen Menge Wasserstoff, so erhalten wir die Buttersäure, eine wahre fette Säure.

Ganz gleiche Bedingungen setzt die Entstehung des Fettes in dem thierischen Organismus voraus; wir betrachten die Fettbildung als die Folge zweier Processe, welche gleichzeitig nebeneinander vor sich gehen, der eine ist ein unvollkommener Oxydations- (Verwesungs-) Procefs, durch welchen eine gewisse Menge Wasserstoff, der andere ist ein Spaltungs- (Gährungs-) Procefs, durch welchen eine gewisse Menge Sauerstoff in der Form von Kohlensäure sich von den Elementen des Zuckers trennt. (s. d. Thierchemie S. 102.)

Die Meinung, dafs diese Umwandlung vermittelt werde durch ein Ferment in der Leber, welches gegen den Zucker in der Fettbildung sich ähnlich verhält wie der Speichel gegen das Stärkmehl, oder wie die Magenschleimhaut in der Verdauung, dafs also die Leber der Sitz dieses Processes sey, ist nicht unwahrscheinlich, sie bedarf aber einer näheren Begründung *).

---

*) Wenn man eine frische Kalbsleber in Stücke schneidet und mit Wasser bedeckt einer Temperatur von 37 bis 40° C. aussetzt, so stellt sich nach 4 bis 5 Stunden ein merkwürdiger Gährungsprocefs ein; die Leber bedeckt sich mit einer Menge Blasen eines Gases,

Alle Nahrungsstoffe der Thiere und Menschen enthalten stets und unter allen Umständen eine gewisse Quantität von Fetten, oder den Fetten in ihrem Verhalten ähnlichen Substanzen; das Fleisch der wilden Thiere ist in der Regel fettlos.

In allen denjenigen Fällen, in welchen das Körpergewicht und der Fettgehalt des Körpers unverändert bleibt, kann defshalb vorausgesetzt werden, dafs Fett, Zucker, Stärkmehl ausschliefslich für die Respiration und die letzteren nicht zur Fettbildung verwendet werden. Die Bildung von Fett über die Grenze hinaus, in welcher es der Thierkörper zur Vermittelung der plastischen Processe bedarf, oder die Ablagerung von Fett in der Mästung, ist stets die Folge eines Mifsverhältnisses in dem Athmungs- und Ernährungsprocefs, und eher ein Zeichen eines krankhaften, als eines normal gesunden Zustandes. Die Natur hat die stickstofffreien Nahrungsmittel zur Unterhaltung der Wärmequelle im Thierkörper bestimmt und alle Nahrung finden wir aufs weiseste für diesen Zweck gemischt; sie hat den Organismus mit dem Vermögen begabt, eine jede Störung der Lebensfunctionen durch Anhäufung von verbrennlichen Substanzen im Blute auf ein Minimum von Schädlichkeit zurückzuführen; indem diese Stoffe in Fett umgewandelt, vom Blute abgesondert, und aufserhalb des Blutgefäfssystems, geeignet für eine künftige Verwendung, abgelagert werden, behält das Blut seine normale Mischung. Durch die Abscheidung der verbrennlichen Elemente wird dem Mangel an dem für andere vitale

---

welches zum grofsen Theil aus Wasserstoffgas besteht; beim in die Höhe steigen läfst sich jede einzelne Blase an der Oberfläche entzünden. In einem offenen Gefäfse bemerkt man in den ersten Stunden der Gährung keinen fauligen Geruch. Es ist hiernach offenbar, dafs die Leber eine Substanz enthält, welche in einem gewissen Zustande der Zersetzung in ein Ferment übergeht, kräftig genug um Wasser zu zersetzen, dessen Sauerstoff in Beschlag genommen wird.

Zwecke unentbehrlichen Sauerstoff im Blute vorgebeugt und ein Gleichgewichtszustand hergestellt.

Die Thatsache, dafs auch die plastischen Nahrungsmittel in gewissen Zersetzungsprocessen, wie in der Fäulnifs, beinahe gerade auf in Ammoniak und fette Säuren (Buttersäure und Valeriansäure) zerfallen, schliefst die Meinung nicht aus, dafs auch diese Materien zur Erzeugung von Fett im Thierorganismus unter gewissen Umständen dienen können. Bedeutungsvoll für die Fettbildung im lebendigen Körper scheint es jedenfalls zu seyn, dafs die Bildung von fetten Säuren, von Buttersäure z. B., aus stickstofffreien Materien aufserhalb des Körpers nur durch solche Fermente bewerkstelligt werden kann, deren Elemente sich im Zustande der Buttersäurebildung selbst befinden, und es ist nicht ganz unwahrscheinlich, dafs auch in dem lebendigen Körper zwischen den plastischen und stickstofffreien Stoffen in der Fettbildung eine ähnliche Beziehung besteht.

Gleiche Gewichte der verschiedenen Respirationsmittel enthalten höchst ungleiche Mengen von brennbaren Elementen, wie folgende Uebersicht anschaulich macht:

	Traubenzucker.	Rohrzucker.	Stärkmehl.	Alkohol.
Kohlenstoff	40,00	42,10	44,44	52,18
Wasserstoff	6,66	6,43	6,17	13,04
Sauerstoff	53,34	51,47	49,39	34,78
	100,00	100,00	100,00	100,00

Der Kohlenstoff und Wasserstoffgehalt der fetten Körper ist weit gröfser; Olivenöl z. B. enthält 77 pC., Schweineschmalz und Hammelstalg 79 pC. Kohlenstoff und 11 bis 12 pC. Wasserstoff, alle andern Fette haben eine zwischen diesen beiden stehende Zusammensetzung.

Da nun die Fähigkeit dieser Körper, durch ihre Verbindung mit dem Sauerstoff Wärme zu entwickeln, abhängig ist von der Menge von brennbaren Elementen, die sie in gleichen Gewichten enthalten, und die Menge des zu ihrer Verbrennung

nöthigen Sauerstoffs in demselben Verhältnisse wie diese steigt, so läfst sich ihr relativer Wärmeerzeugungswerth oder Respirationswerth annäherungsweise leicht berechnen. Die folgende Tabelle enthält die verschiedenen Respirationsmittel in einer Reihe geordnet; die Zahlen drücken aus, wie viel dem Verhältnifs nach von denselben nöthig ist, um eine gegebene Menge Sauerstoff in Kohlensäure und Wasser zu verwandeln, oder annäherungsweise, wie viel man von denselben geniefsen mufs, um bei demselben Sauerstoffverbrauch gleiche Zeiten hindurch den Körper auf einerlei Temperatur zu erhalten.

100 Fett,
240 Stärkmehl,
249 Rohrzucker,
263 Traubenzucker, Milchzucker,
266 Branntwein von 50 pC. Alkoholgehalt,
770 frisches, fettloses Muskelfleich.

Es ist hiernach einleuchtend, dafs 1 Pfund Fett in Beziehung auf den Athmungsprocefs dasselbe leistet, wie $2\frac{2}{5}$ Pfd. Stärkmehl, oder wie $2\frac{1}{2}$ Pfd. Rohrzucker, oder wie $7\frac{7}{10}$ Pfd. Muskelfaser.

Das Fett ist unter allen das beste, die Muskelfaser erscheint als das schlechteste Respirationsmittel. Bei der Berechnung des Respirationswerthes der Muskelfaser ist angenommen worden, dafs das genossene Muskelfleisch im Leibe in Harnstoff, Kohlensäure und Wasser verwandelt werde. Diese Voraussetzung ist nur zu einem Theile wahr; denn in dem Harn und den Absonderungen des Darmcanals in den Fäces treten noch andere Stickstoffverbindungen aus, welche ein weit gröfseres Verhältnifs von Kohlenstoff wie der Harnstoff enthalten; der in der Form einer Stickstoffverbindung austretende Kohlenstoff nimmt jedenfalls an der Wärmeerzeugung im Körper nur einen sehr geringen Antheil.

Die plastischen Nahrungsstoffe enthalten Stickstoff und

Kohlenstoff im Verhältnifs wie 1 : 8 Aeq.; enthielte der Harn nur Harnstoff, so würde der Harn in der Analyse auf 1 Aeq. Stickstoff nur 1 Aeq. Kohlenstoff liefern dürfen; aber in seinen Versuchen über den Ernährungsprocefs des Pferdes und der Kuh erhielt Boussingault in dem Pferdeharn Stickstoff und Kohlenstoff im Verhältnifs wie 1 : 6,6, im Kuhharn das Verhältnifs wie 1 : 16. *) (Ann. de chim. et de phys. LXXI, p. 128). Die Excremente eines Schweins (Harn und Fäces zusammengenommen), welches Kartoffeln als Futter erhalten hatte, enthielten, nach Abrechnung der Holzfaser der Kartoffeln, Stickstoff und Kohlenstoff im Verhältnifs von 1 : 10. Auf diese Thatsachen liefse sich vielleicht der Schlufs begründen, dafs die brennbaren Elemente der plastischen Nahrungsmittel bei vielen Thieren entweder gar nicht, oder nur zu einem sehr kleinen Theil durch Haut und Lunge aus dem Körper treten und dafs ihnen an der Erzeugung der thierischen Wärme kaum ein Antheil beigemessen werden kann.

Ueber einen Meteorstein von Bishopville in Süd-Carolina;

von *W. Sartorius von Waltershausen.*

In Bezug auf verschiedene Untersuchungen über den Feldspath, womit ich mich in der letzten Zeit vielfach beschäftigte, schien es mir von Interesse, die Zusammensetzung einer im März 1843 zu Bishopville niedergefallenen Meteormasse zu be-

---

*) In besonders zu diesem Zwecke hier angestellten Analysen wurde im Pferdeharn auf 1 Aeq. Stickstoff, 5 Aeq., im Kuhharn 8 Aeq., im Menschenharn 1,8 Aequivalente Kohlenstoff gefunden.

schreiben, von der kleine 10 bis 20mm lange Bruchstücke durch Herrn Professor Shepard an Herrn Clark, welcher hier Chemie studirt, geschickt worden sind.

Einige derselben besitzen eine diesen Gebilden eigenthümliche Glasur von etwa 0,3mm Dicke und hellerer Färbung, als man sie gewöhnlich zu sehen pflegt. Die Hauptmasse des Steins wird aus einem weifsen kieselerdereichen Minerale von feinkrystallinischer Structur zusammengesetzt, in dem hin und wieder kleine metallisch glänzende Pünktchen und Körner von Magnetkies und braunem Eisenoxyd, welches sich vermuthlich aus jenem gebildet hat, eingesprengt sind. Die Härte dieses weifsen, zuweilen schwach seidenglänzenden Minerals beträgt etwa 6.

Das spec. Gewicht fand ich = 3,039.

Die Analyse ergab folgendes Resultat :

Kieselerde . . .	67,140
Magnesia	27,115
Kalkerde	1,818
Thonerde . . .	1,478
Eisenoxyd . . .	1,706
Wasser	0,671
Spuren von Mangan	—
	99,928.

Ein Blick auf die Analyse reicht aus, um die Ueberzeugung zu gewinnen, dafs man es im Wesentlichen nicht mit einem Feldspath zu thun hat. Um indefs die wahre Zusammensetzung des Minerals besser zu beurtheilen, bringen wir das Eisenoxyd als einen fremdartigen, der Verbindung sichtbar beigemengten Körper in Abzug und reduciren darauf die Analyse auf 100.

Mit Zugrundelegung der Atomengewichte für

Kieselerde	= 566,820	Pelouze
Magnesia	= 250,500	Scheerer

Kalkerde	=	351,651	Berzelius
Thonerde	=	641,800	
Wasser	=	112,480	

findet sich die Zusammensetzung :

		Sauerstoff
Kieselerde	68,356	36,180
Magnesia	27,606	11,020
Kalkerde	1,851	0,526
Thonerde	1,504	0,703
Wasser	0,683	0,607
	100,000.	

Diese Analyse macht es sehr wahrscheinlich, dafs das Mineral vorzugsweise zwar aus kieselsaurer Magnesia bestehe, der aber eine kleine Quantität Kalklabrador beigemischt sey. Bringen wir für den letztern in Abzug :

		Sauerstoff	
Kieselerde	2,657	1,406	6
Thonerde	1,504	0,703	3
Kalkerde	0,824	0,234	1,

so bleibt für die erste Verbindung :

Kieselerde	65,699
Magnesia	27,606
Kalkerde	1,027
Wasser	0,683
	95,015.

Reduciren wir die Kalkerde auf Magnesia und ebenso nach Scheerer das Wasser auf dieselbe Basis, indem wir $\dot{M}g = 3\,\dot{H} = (\dot{H})$ setzen, so sind in 100 Theilen unseres Minerals enthalten :

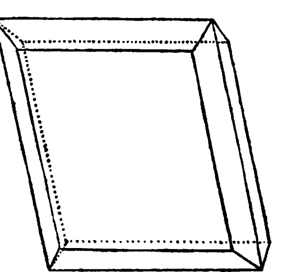
		Berechnet nach $\dot{M}g\,\dddot{S}i$	Ber. — Beob.
Kieselerde	69,493	69,350	— 0,143
Magnesia	30,507	30,650	+ 0,143.

Nachdem meine Analyse vollendet war, bemerkte ich *), dafs bereits Herr Professor Shepard diesem Meteorsteine grofse Aufmerksamkeit geschenkt hatte und da er, wie ich höre, im Besitze einer sehr schweren Masse ist, so wurden ihm manche Untersuchungen erleichtert, während mir kaum 200 Milligramm zu Gebote standen.

Er erklärt den Hauptbestandtheil dieses Meteorsteins für ein Trisilicat von Magnesia, ohne jedoch eine Analyse anzuführen, und benennt das Mineral Chladnit, einen Namen, welchen auch wir beibehalten.

Die eben mitgetheilte Analyse zeigt indefs, dafs der Chladnit aus neutraler kieselsaurer Magnesia $\dot{M}g\,\dddot{S}i$ bestehe, und dafs der Meteorstein aus 95,011 derselben und aus 4,985 labradorischem Feldspath zusammengesetzt sey.

Der Chladnit steht unter den terrestrischen Mineralkörpern dem Wollastonit $\dot{C}a\,\dddot{S}i$ am nächsten, mit dem das spec. Gewicht, Farbe, Textur, Härte und Krystallform sehr nahe übereinstimmen. Kleine, allerdings mikroscopische Krystalle, welche ich deutlich beobachten konnte, lassen das monoklinoëdrische System nicht verkennen **), und besitzen die approximative Gestalt der nebenstehenden Figur; sichere Messungen waren nicht zu erhalten.



Der Chladnit ist leicht spaltbar, parallel $\infty \bar{P}r \infty$.

*) The American Journal of science and arts No. 6. Nov. 1846.

**) Herr Prof. Shepard gibt für den Chladnit dasselbe Krystallsystem an und beschreibt zollgrofse Krystalle, deren Gestalt aber auch nur approximativ beschrieben wird. An den kleinen uns zu Gebote stehenden Stückchen war es unmöglich, solche Verhältnisse wahrzunehmen.

In Bezug auf die chemischen Verhältnisse des Chladnits ist zu bemerken, dafs ich es nicht versäumt habe auf schwere Metalle zu prüfen, doch wurde keine Spur derselben wahrgenommen. Möglich ist es aber, dafs das beigemengte Eisenoxyd und die Magnetkieskörnchen kleine Mengen von Nickel u. s. w. enthalten können.

Shepard bemerkt, dafs der Stein von Bishopville unterschwefligsaure Magnesia und Natron enthalte, welche durch Wasser ausgezogen werden können. Ich habe mit einer zwar nur kleinen Quantität diesen Versuch wiederholt. Spuren von Kalkerde und Magnesia wurden in dem wässerigen Auszuge bemerkt, sie sind aber so gering, dafs sie fast der Beobachtung entgehen und jedenfalls nur einen aufserordentlich kleinen Theil der Zusammensetzung des Meteorsteins ausmachen können.

Der Wollastonit gehört zu den Körpern, deren vulkanische Bildungsweise nicht abgesprochen werden darf. Am Unzweifelhaftesten zeigt dieses der grofse Lavastrom, welcher sich vom Fufse des Albanergebirges bis zum Capo di Bove dicht vor Rom erstreckt und dort zum Strafsenpflaster verwendet wird. Die graue dichte Lava enthält dort Nephelin, Leucit und Wollastonit, Mineralkörper, welche offenbar in Folge zu rascher Abkühlung nur in krystallinischen Massen, nicht in deutlichen Krystallen aus derselben ausgesondert sind.

Dem Chladnit bin ich geneigt dieselbe Bildungsweise zuzuschreiben. Ich nehme daher an, dafs der eben untersuchte Meteorstein analog mit der Bildung und Oxydirung unseres Erdkörpers einstmals sich in vollkommen feurigem Flusse befunden habe, aus dem sich beim Erkalten Magnetkies, Labrador und Chladnit ausscheiden mufsten. Wir sind dann genöthigt, auch weit aufserhalb des Bereichs der Erde, dem Sauerstoff bei der Zusammensetzung der Körper eine ebenso wichtige Rolle einzuräumen, als er bei uns spielt. Es ist endlich mehr als wahrscheinlich, dafs diese Meteormasse beim Eintritt in unsere At-

mosphäre einen zweiten Schmelzungsprocefs erlitten habe, in deren Folge die Glasur auf der Aufsenseite des Steines entstanden ist.

Wir haben auf der Erde eine ähnliche, vielleicht noch nicht beschriebene Erscheinung, welche diese Ansicht noch mehr zu unterstützen geeignet ist. Die labradorischen Laven an besonders hervorragenden Punkten des Aetna werden nicht selten vom Blitze getroffen und an ihrer Oberfläche, obwohl nur in schmalen Streifen, zu einem Glase geschmolzen, welches von der glasirten Kruste der Meteorsteine kaum unterschieden werden kann.

Ueber eine neue, aus der Valeriansäure sich ableitende Säure;
von *Dessaignes* *).

Die Valeriansäure wird bekanntlich durch die Einwirkung der Salpetersäure nur wenig verändert. Ich untersuchte, was sich bei sehr verlängerter Einwirkung der beiden Säuren auf einander bildet. In demselben Apparate, welcher mir zur Umwandlung der Buttersäure in Bernsteinsäure diente **), erhitzte ich fast bis zum Sieden und ununterbrochen während achtzehn Tagen eine Mischung aus Salpetersäurehydrat und Valeriansäure, welche letztere bald aus Valerianawurzel dargestellt, bald aus Kartoffelfuselöl nach Balard's Methode bereitet war. Ich setzte von Zeit zu Zeit Salpetersäure zu, so dafs das Volum der Mischung nahezu sich gleich blieb. Die Producte dieser Einwirkung wechselten in aufeinander folgenden Versuchen. Die am reichlichsten

*) Compt. rend. XXXIII, 164.

**) Diese Annalen LXXIV, 361. D. R.

auftretende Substanz (wenn man die Valeriansäure selbst ausnimmt, welche zum grofsen Theile unverändert bleibt) ist die Säure, welche den Gegenstand der vorliegenden Mittheilung ausmacht, und die aus Valeriansäure entsteht, auf welche der beiden oben genannten Arten letztere auch bereitet seyn mag. Aus der aus Valerianawurzel dargestellten Säure bildet sich zugleich eine andere zerfliefsliche Säure und eine neutrale krystallinische, stickstoffhaltige, schwach campherartig riechende Substanz. Aus der aus Kartoffelfuselöl dargestellten Säure bildet sich auch ein campherartig riechendes, neutrales und stickstoffhaltiges Oel. Ich werde später das Resultat meiner Untersuchungen über diese verschiedenen Substanzen mittheilen.

Die in der Retorte enthaltene Mischung wurde der Destillation unterworfen. Die erste Hälfte des Destillats enthält ein farbloses saures Oel, welches bei dem Waschen bedeutend an Menge abnimmt, und neutral und je nach dem Ursprung der angewendeten Valeriansäure fest oder flüssig wird. Setzt man die Destillation weiter fort, so erfüllt sich die Retorte aufs neue reichlich mit rothen Dämpfen; man unterbricht alsdann die Destillation, und der Rückstand in der Retorte wird in einer Schale gelinde erwärmt, bis er Syrupconsistenz angenommen hat. Es bilden sich mit der Zeit darin dünne Krystalle, welche man durch Auspressen zwischen Fliefspapier von Mutterlauge befreit und durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren leicht reinigt.

Diese Säure krystallisirt im reinen Zustande in prächtigen rhombischen Tafeln, welche oft dachziegelartig übereinander gelegt sind. Sie beginnt schon bei 100° zu sublimiren, aber ihr Siedepunkt liegt viel höher. Sie löst sich leicht in siedendem Wasser, viel weniger in kaltem, auf dessen Oberfläche die Krystalle manchmal drehende Bewegung zeigen.

Das Bleisalz ist sehr löslich und krystallisirt in dünnen Prismen. Das Kalksalz krystallisirt in Nadeln, welche auf Wasser sich drehen und leicht lösen. Das Eisenoxydsalz ist ein dem

bernsteinsauren Eisenoxyd ähnlicher Niederschlag. Das Silbersalz ist ein leichter Niederschlag, welcher sich in siedendem Wasser löst und bei dem Abkühlen der Lösung in feinen glänzenden Prismen ausscheidet.

Ich analysirte mittelst Kupferoxyd, mit Zusatz von metallischem Kupfer, die im Vacuum getrocknete Säure und das bei 100° getrocknete Silbersalz. Der Stickstoffgehalt liefs sich nicht in Form von Ammoniak bestimmen. Da mir keine Luftpumpe zu Gebote stand, wendete ich das ältere Verfahren von Dumas an, wo die Luft aus dem Verbrennungsrohr durch einen andauernden Strom von Kohlensäure ausgetrieben wird.

Die Säure ergab			Das Silbersalz ergab		
40,93	pC.	Kohlenstoff	23,61	pC.	Kohlenstoff
6,18	„	Wasserstoff	3,63	„	Wasserstoff
10,12	„	Stickstoff	42,27	„	Silber.

Die vorstehenden Zahlen stimmen ziemlich gut mit denjenigen, welche die Zusammensetzung der Nitrovaleriansäure $C_{10}\ H_9\ NO_8$ ausdrücken; aus welcher Formel sich berechnet

für die Säure			für das Silbersalz		
40,81	pC.	Kohlenstoff	23,62	pC.	Kohlenstoff
6,12	„	Wasserstoff	3,15	„	Wasserstoff
9,52	„	Stickstoff	42,52	„	Silber.

Es wäre indefs auch möglich, und die physikalischen Eigenschaften der neuen Säure könnten es mich glauben lassen, dafs die Säure nichts anders als Nitro-Angelikasäure, $C_{10}\ H_7\ NO_8$, ist, für deren Zusammensetzung sich berechnen:

41,37	pC.	Kohlenstoff
4,82	„	Wasserstoff
9,65	„	Stickstoff.

Ausgegeben den 18. Sept. 1851.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler, *Justus Liebig*
und *Hermann Kopp*.

Neue Reihe. Band IV.

Heidelberg.
Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.
1851.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

Herausgegeben
von
Friedrich Wöhler, *Justus Liebig*
und *Hermann Kopp*.

Band LXXX.

Heidelberg.
Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.
1851.

Inhaltsanzeige des LXXX. Bandes.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Jahresbericht zur Ergänzung der im Jahr 1851 in den Annalen erschienenen Abhandlungen.

A. *Physik.*

B. *Chemie.*

a. Allgemeine chemische Verhältnisse.

b. Unorganische Chemie.

Drittes Heft.

c. Organische Chemie.

d. Analytische Beiträge.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXX. Bandes erstes Heft.

Ueber die electrische Beschaffenheit der Flamme;

von *H. Buff*.

Das Auftreten freier Electricität in der Flamme ist zuerst von Alexander Volta bei der Verbrennung von Holzkohle und mit Hülfe des von ihm erfundenen Condensators beobachtet worden. Mehrere Physiker nach ihm konnten indefs diese Electricität nicht wieder finden, oder die Resultate, zu welchen sie gelangten, waren doch zweifelhaft, indem sie unter scheinbar gleichen Umständen bald positive, bald negative Electricität erhielten. Pouillet (Pogg. Ann. XI, 419) glaubt diese Widersprüche aus dem Umstande erklären zu können, dafs bei Anstellung der Versuche der brennende Körper von dem verbrannten häufig nicht mit der Sorge getrennt worden sey, welche er für unerläfslich hält, um gleichartige Resultate zu erzielen. Er selbst findet bei gehöriger Beachtung dieser Regel die verbrennende Kohle stets negativ electrisch und die von ihr aufsteigende Kohlensäure positiv. Ebenso findet er die Umgebung der Wasserstoffflamme positiv, das Innere negativ electrisch, und spricht als allgemeines Ergebnifs seiner Versuche den Satz aus : dafs bei der Verbrennung die sich verbindenden Sauerstofftheilchen positive Electricität entwickeln, welche sich den benach-

barten, noch nicht verbundenen Theilchen mittheilt, und dafs dagegen der brennbare Körper negative Electricität entwickelt, die gleichfalls allen brennbaren Theilchen in der Umgebung mitgetheilt wird. Nach Becquerel (Pogg. Ann. XI, 437), der schon vor Pouillet den electrischen Zustand der Weingeist- und der Wasserstoffflamme untersucht hat (Pogg. Ann. II, 237), ist der chemische Vorgang der Verbrennung nicht die einzige Ursache der hierbei auftretenden Electricität. Um diese nämlich durch Zuführung zu dem Condensator wahrnehmbar zu machen, können geeignete Ableiter nicht entbehrt werden. Becquerel bemerkte nun, dafs die ableitenden Metalldrähte oder Streifen, je nachdem ihre Temperatur durch Eintauchen in die Flamme mehr oder weniger erhöht ist, negative oder positive Electricität annehmen und der Flamme die entgegengesetzte ertheilen. Wurden zwei Metallstreifen so in die Flamme gehalten, dafs der eine zum Rothglühen kam, der andere aber sich weniger stark erhitzte, so nahm dieser positive Electricität und gab dem ersteren die negative. Becquerel schlofs hieraus, dafs die Flamme eine electromotorische Thätigkeit auf die damit in Berührung kommenden Körper ausübe und dafs davon hauptsächlich das beobachtete electrische Verhalten herrühre. Diese Ansicht hat neuerdings Hankel (Pogg. Ann. LXXXI, 213) dadurch zu widerlegen gesucht, dafs er, um die unmittelbare Einwirkung der Metalle möglichst zu vermeiden, Weingeist in einer Porcellanschale entzündete und die Ableitung der Flüssigkeit sowohl, wie die der davon sich erhebenden Flamme, durch befeuchtetes Papier bewerkstelligte. Obschon er auf diese Weise den Condensator zu laden vermochte, so beweist doch dieser Versuch nichts gegen die von Becquerel ausgesprochene thermoelectrische Hypothese. Die erhaltene Electricität konnte möglicherweise von einer electromotorischen Einwirkung des Wassers oder Weingeistes auf die leitenden Bestandtheile der Flamme abstammen. Uebendiefs äufsern Wasser und Weingeist an der

Berührungsstelle eine wechselseitige electrische Thätigkeit, wobei das Wasser positiv und der Weingeist negativ electrisch wird.

Einen bedeutenden electrischen Gegensatz in der Flamme beobachtete Hankel in der Richtung von oben nach unten. Um denselben nachzuweisen, verband er eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge mit der untern Condensatorplatte, während ein in der Flamme isolirt aufgestelltes Platinblech (oder Platindraht oder anderes Metall) mit der oberen Condensatorplatte verbunden wurde. Diese letztere erhielt dann negative Electricität, entsprechend einer electromotorischen Kraft, welche eine Bewegung des electrischen Fluidums in der Richtung von der Spitze zur Wurzel der Flamme hervorzubringen sucht. Hankel hat diese Electricität um eine Galvanometernadel geleitet, indem er das eine Ende des Multiplicatordrahts mit dem Metall der Lampe, das andere mit dem in die Flamme getauchten Platinblech verband. Er erhielt auf diese Weise ziemlich bedeutende Ablenkungen der von ihm benutzten, allerdings sehr empfindlichen Magnetnadel. Auch gelang es ihm, durch Einschaltung einer Zinkkupferkette in den Kreis des durch die Flamme geleiteten Stroms, die electromotorische Kraft desselben annähernd zu bestimmen. So fand er z. B., dafs bei einer frei brennenden Spiritusflamme, durch Einschaltung Eines Zinkkupferelementes in den Kreis des Flammenstroms, dessen Richtung nicht umgekehrt werden konnte; diefs geschah aber, als zwei Elemente eingeschaltet wurden.

Aus dieser ziemlich bedeutenden electromotorischen Kraft, welche unter günstigen Umständen in der Flamme auftreten kann, erklärt sich eine ältere, von Thomas Andrews gemachte Erfahrung (Pogg. Ann. XLIII, 310), dafs electrische Ströme in der Richtung von oben nach unten leichter als in der Richtung von unten nach oben durch die Flamme gehen. Andrews dachte wohl an einen in der Flamme vorgehenden electromotorischen Procefs; allein da es ihm bei den damaligen noch wenig vervollkommneten electrometrischen Hülfsmitteln nicht

gelang, die Wirkungen desselben unabhängig von denjenigen der eingeschalteten Hydrokette zu erkennen, so hielt er jene für zu gering, um Erscheinungen, wie die oben erwähnte, herbeiführen zu können. (A. a. O. 319).

Faſst man die über die electrischen Beziehungen der Flamme bis jetzt bekannt gewordenen Erfahrungen zusammen, so sieht man, daſs ungeachtet eines ziemlich groſsen angehäuften Materials an Thatsachen, doch die Angaben verschiedener Physiker zu sehr von einander abweichen, um eine deutliche Vorstellung von den electrischen Vorgängen in der Flamme geben zu können. Becquerel findet electrische Gegensätze in der Flamme nach allen Richtungen, abhängig von der Temperaturverschiedenheit der eingetauchten Metalle. Pouillet gestattet nur eine Bewegung der Electricität in der Richtung von Innen nach Auſsen, also von der Basis zur Spitze der Flamme. Nach Hankel aber ist diese Bewegungsrichtung, wenigstens in der Spiritusflamme gerade die entgegengesetzte und unabhängig von der Temperatur der eingetauchten Leiter.

Um diese Widersprüche zu lösen, schien es mir nothwendig, vorerst die etwa vorhandenen electrischen Beziehungen der Metalle zu ganz gleichartigen Gasmassen, die durch Erwärmen leitend geworden sind, kennen zu lernen.

Zwei schmale Platinstreifen, wohl isolirt, wurden in geneigter Lage in ein am obern Ende zugeschmolzenes Glasrohr geschoben, das man mittelst einer groſsen Spirituslampe möglichst stark erhitzte. Die 1,5 Linien dicke Luftschicht zwischen den Streifen konnte auf diese Weise nicht hinreichend erhitzt werden, um Electricität von geringer Spannung (welche von einer Kette von zwei Daniell'schen Paaren abstammte) merklich zu leiten. Erst als das weich gewordene Glas mit beiden Streifen in Berührung gekommen war, entstand sogleich eine starke Ablenkung der Multiplicatornadel, die aber wieder aufhörte, sobald die Berührung des Platins mit den heiſsen Glas-

wänden unterbrochen wurde. Als man Wasserstoffgas oder Wasserdampf in das Glasrohr einführte, war der Erfolg kein anderer.

Ebensowenig gelang es, diese Gase leitend zu machen, als man sie in langsamem Strome durch ein zwei Fuſs langes, sechs Linien weites Porcellanrohr ziehen lieſs, das mit glühenden Kohlen fast der ganzen Länge nach umgeben, nahe bis zum Weiſsglühen erhitzt worden war. Die eingesenkten Platindrähte, deren Abstand von einander weniger als eine Linie betrug, glühten hell roth. Es ist jedoch nicht wahrscheinlich, daſs die eingeführten Gase dieselbe hohe Temperatur angenommen hatten, da es bekanntlich sehr schwer fällt, die Luft selbst in glühenden eisernen Röhren über 400° zu erhitzen.

Um einigermaſsen ein Urtheil über die Temperaturhöhe zu haben, bei welcher die Luft leitend wird, legte ich ein Metallgewebe quer durch die Flamme einer Spirituslampe und hielt die beiden schmalen Platinstreifen, parallel nebeneinander und durch eine Gasschicht von nur 1 Linie Dicke getrennt, so darüber, daſs der durch das Metallgewebe ausgelöschte Gasstrom zwischen ihnen durchziehen muſste. Nahe über den Streifen befand sich ein kleines Glasbehälter mit Quecksilber. Dieses begann zu sieden, ohne daſs ein Uebergang der Electricität merklich wurde.

Das bei diesen Versuchen benutzte Galvanometer besitzt eine sehr groſse Empfindlichkeit. Wenn zwei Personen, deren leitende Verbindung nur durch das Holz des Fuſsbodens vermittelt ist, die Enden des Multiplicatordrahts mit verschiedenen Metallen berühren, so zeigt sich sogleich ein Ausschlag von mehreren Graden. Durch die electromotorische Kraft von zwei Daniell'schen Paaren wurde in dieser so unvollkommen geschlossenen Kette ein Ausschlag von 25° bewirkt. Verknüpfte man das eine Drahtende mit einem Gewitterableiter, dessen eiserne Ableitung in feuchter Erde liegt, und berührte dann das

andere Drahtende mit einem Metallstücke, das man in der Hand hielt, so entstand eine Ablenkung von 10 bis 12°, in dem einen oder andern Sinn, je nachdem man das Drahtende mit Platin oder Zink berührt hatte.

Luft, Wasserstoff, Kohlensäure, Wasserdampf, bei 1 Linie dicker Schicht und bei Temperaturen unter 400°, leiten demnach ohne Vergleich schlechter als der lufttrockne Fufsboden eines Zimmers.

Wurden die beiden kleinen Platinstreifen in derselben Lage wie bei den vorhererwähnten Versuchen, aber nach Beseitigung des Metallgewebes, dem unmittelbaren Einflusse der von der Flamme aufsteigenden heifsen Luft ausgesetzt, so zeigten sich die ersten Spuren eines Uebergangs der Electricität, als die Blättchen in 3 Zoll Abstand über der äufsersten Spitze der Spiritusflamme sichtbar zu glühen anfingen. Die Stärke des Stroms nahm allmählig zu, je mehr die Flamme (einer gewöhnlichen Berzelius'schen Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge) den Platinblättchen genähert wurde, und erreichte nahe unter der Spitze des leuchtenden Flammenkegels ihr Maximum. Bei der stärksten Entwicklung der Flamme, wobei die Blättchen (11 Lin. lang, 3 Lin. hoch) ihrer ganzen Länge nach fast weifsglühend wurden, entstand eine bleibende Ablenkung der Nadel von 75°.

Bei allen diesen Versuchen war Sorge getragen worden, die Platinstreifchen so zu stellen, dafs sie möglichst einerlei Temperatur annehmen mufsten. Gleichwohl zeigten sich öfter auch nach Ausschlufs der beiden Daniell'schen Paare Spuren electrischer Ströme. Die Stärke dieser durch die Flamme selbst erzeugten Ströme liefs sich vermehren, wenn die Streifen mit horizontal gerichteter Fläche, der eine über den andern gestellt wurden, so dafs sie sich nothwendig ungleich erhitzen mufsten. Der Flammenstrom ging dann immer von dem stärkerglühenden durch die trennende Gasschicht zu dem weniger glühenden.

Würden Platindrähte von sehr ungleicher Dicke in die Flamme gehalten, so dafs der eine augenscheinlich stärker glühend werden mufste als der andere, so entstand auch in diesem Falle ein mehr oder weniger starker Strom von dem glühenderen zu dem weniger glühenden.

Da es mir nicht gelungen war, das Verhalten der Drähte in erhitzter Gasmasse getrennt von der Flamme prüfen zu können, so suchte ich diesem Zwecke auf folgende Weise wenigstens möglichst nahe zu kommen.

In der Mitte der durch doppelten Luftzug genährten Spiritusflamme bemerkt man einen, von einer schwach leuchtenden blauen Hülle eingefafsten kegelförmigen Raum, dessen Basis durch die Fläche des Zuglochs in der Mitte der Lampe gegeben ist. Dieser Raum enthält atmosphärische Luft, noch unverändert hinsichtlich ihrer chemischen Beschaffenheit, aber da sie von der Flamme eingeschlossen ist, schon stark erhitzt. In diesen heifsen Luftkegel wurden zwei gerade, isolirte Platindrähte, nahe nebeneinander, doch ohne sich zu berühren, von unten eingeschoben, so dafs sie von dem blauen Saume um etwa 1½ Linien entfernt blieben. Sie wurden in dieser Stellung nicht sichtbar glühend; doch zeigte die zwischen ihnen befindliche Luftschicht eine geringe Fähigkeit, Electricität durchzulassen. Ein Annähern gegen den blauen Saum, so dafs sie zum Glühen kamen, bewirkte eine bedeutende Zunahme der Leitfähigkeit, die nun durch mehrere Grade Ablenkung der Nadel ausgedrückt wurde.

Rückte man den einen Draht bis an die Gränze des blauen Saumes, während der andere entfernter blieb und folglich nicht gleich stark erhitzt werden konnte, so wurde die Nadel auch nach Entfernung der beiden Daniell'schen Paare um 1 bis 2° abgelenkt, entsprechend einem Strome, der vom stärker zum weniger stark erhitzten Drahte ging und dessen Richtung und Intensität man durch geeignete Stellung der Drähte ganz in der Gewalt hatte.

Das Zugloch der Lampe wurde nun verstopft. Der Raum im Innern der Flamme mufste sich dadurch anstatt mit Luft, mit Weingeistdämpfen, oder theilweise den Zersetzungsproducten derselben anfüllen. Platindrähte wurden wie vorher eingeführt, jedoch von der leitenden Masse des Korkstöpsels durch Glasröhren sorgfältig isolirt. So lange die Drähte von dem leuchtenden Saume der Flamme um mehrere Linien entfernt blieben, zeigte sich keine Spur von Leitung. Wenn sie aber dem leuchtenden Theile nahe kamen, oder in denselben eindrangen und dadurch selbst zum Glühen gebracht wurden, so traten ganz ähnliche Erscheinungen ein wie vorher. Bei ungleicher Erwärmung ging auch jetzt ein Strom von dem wärmeren zu dem weniger warmen Drahte.

Die Flamme der Berzelius'schen Lampe bildet bekanntlich, wenn das Zugloch verstopft ist, einen fast regelmäfsigen Kegel, dessen Gestalt in einem geschlossenen Raume und entfernt von Zug lange Zeit ganz unverändert erhalten werden kann. Ihr innerer dunkler Kern ist von einer leuchtenden und diese wieder von einer bei Tage kaum wahrnehmbaren blauen Hülle eingefafst. Die letztere, der eigentliche Herd der Verbrennung, ist von erhitzter, noch unverbrannter atmosphärischer Luft umgeben.

Zwei wagerecht zwischen Glasstreifen befestigte Platindrähte wurden jeder am einen Ende so aufgebogen, dafs die aufgebogenen Stücke der Neigung des Flammenkegels parallel liefen. So war es möglich, sie dem äufseren Rande der Flamme, beliebig nahe zu rücken, ohne dafs einzelne Stellen früher als die andern eindrangen, oder auch sie von dem einen oder andern Theile der Flamme ausschliefslich umspielen zu lassen. Befanden sich nun beide Drähte ganz aufserhalb der Flamme oder beide im blauen Saume, oder waren beide in den inneren dunkeln Kern getaucht, doch so gestellt, dafs der eine stärker als der andere erhitzt werden mufste, so ging stets ein electrischer Strom vom wärmeren zum weniger warmen.

Ich betrachte hiernach als erwiesen, dafs Luft und andere Gase, wenn sie erwärmt und dadurch leitend geworden sind, die in sie eingetauchten Körper electrisch erregen. Die Gase schliefsen sich also in dieser Beziehung ganz dem Verhalten an, welches von allen übrigen Leitern der Electricität längst bekannt ist. In der That, wenn zwei Metalldrähte oder andere Leiter, die nach der einen Seite leitend verbunden sind, mit den andern Endpuncten in ein hinlänglich erhitztes Gas tauchen, so entsteht dadurch ein geschlossener Kreis von Leitern. Wird nun die eine Berührungsstelle des Gases stärker erhitzt als die andere, so mufs sich ein thermoelectrischer Strom entwickeln.

In der Flamme findet sich aber noch eine andere Quelle der Electricitätserregung. Bei den zuletzt erwähnten Versuchen waren die aufwärts gebogenen Drähte gleichzeitig immer von gleichartiger Gasmasse umgeben. In dem folgenden Versuche wurde nur der eine Draht gegen den äufseren Umfang gerückt, den andern schob man entweder in den innern dunkeln Kern, so dafs er von diesem überall umschlossen wurde, mit Ausnahme einer einzigen, dem Dochte nahe liegenden Stelle, wo nur geringe Hitze herrscht, oder man ersetzte ihn durch einen geraden Draht, welcher durch den das Zugloch schliefsenden Stöpsel in den dunkeln Raum eingeführt wurde. Es entstand sogleich ein Strom von Innen nach Aufsen, dessen Richtung sich nicht änderte, als der äufsere Draht bis an die Gränze des blauen Saums gelangte und dadurch hell roth glühend wurde, während der innere Draht nur schwach glühete. Liefs man aber den äufseren tiefer eindringen, bis er bei fortdauernder heller Gluth den leuchtenden Theil der Flamme ganz oder auch nur theilweise erreichte, so sprang die Richtung des Stromes um.

Es ist augenscheinlich, dafs beim ersten Theile dieses Versuchs die thermoelectrische Wirksamkeit zwischen Metall und Gas durch eine andere electrische Erregung aufgehoben worden war, welche an der Gränze zwischen Flamme und Luft ihren

Sitz hat und wodurch der äufsere Umfang der ersteren positiv, das Innere hingegen negativ electrisch wird.

Das Galvanometer ist wenig geeignet, die Stärke dieser Erregung unter verschiedenen Umständen zu prüfen, theils wegen mangelnder Empfindlichkeit, theils weil bei jeder veränderten Stellung der Drähte auch der Leitungswiderstand ein anderer wird. Mit Hülfe des Condensators und Electrometers überzeugt man sich aber leicht, dafs die electromotorische Kraft um so gröfser wird, je höher die Glühhitze des inneren Drahts und je niedriger die Temperatur des äufseren. Der äufsere Draht kann an der Basis der Flamme, oder auch an der Seite oder über derselben aufgestellt werden. Die Art des Erfolgs bleibt immer dieselbe. Die electrische Ladung wird aber durch die höhere Stellung begünstigt, weil die Leitfähigkeit in der Richtung des Zugs am gröfsten ist.

Die vorstehenden Thatsachen lassen einsehen, warum verschiedene Beobachter, welche sich mit dem electrischen Zustande der Flamme beschäftigt haben, je nach der Art wie sie ihre Einrichtung getroffen, zu Resultaten gelangen konnten, die scheinbar einander widersprechen. War ein Draht oder Streifen ganz in das Innere der Flamme getaucht worden und hatte er überdiefs eine hohe Temperatur angenommen, so ging die Richtung der electrischen Bewegung regelmäfsig zu dem andern Drahte, mochte dieser nun zur Seite der Flamme oder über derselben befindlich, oder in den oberen Theilen selbst quer durchgelegt seyn, mochte er stärker oder weniger stark glühen. Waren dagegen die Drähte mehr mit den äufseren Theilen der Flamme in Berührung gekommen, oder hatte man beide quer durchgelegt, so dafs die electromotorische Wirkung der entwickelten brennbaren Gase auf die Luft wenig oder gar nicht zur Geltung kommen konnte, so hing die Richtung der electrischen Bewegung hauptsächlich von dem Temperaturunterschiede der eingetauchten Leiter ab. Waren z. B. beide Streifen oder

Drähte von ungleicher Dicke, so mufste der Strom in der Regel von dem dünneren, der leichter glühend wurde, zum dickeren gehen. Wird aber dieser zuerst eingetaucht und mit dem einen Ende des Multiplicatordrahts in Verbindung gesetzt und führt man dann erst den dünneren, der mit dem andern Ende des Multiplicatordrahts zusammenhängt, in die Flamme, so entdeckt man im ersten Augenblicke gewöhnlich eine Schwingung der Nadel im Sinne eines Stroms vom zuerst eingetauchten zum später eingetauchten. Dieser Strom schlägt jedoch nach wenigen Secunden um, sobald der dünnere Draht eine höhere Glühtemperatur angenommen hat.

Metall-Lampen, die man mit der Erde verbindet, spielen die Rolle von Ableitern des inneren Theils der Flamme. Daher findet man, dafs Metallstreifen oder andere Leiter, z. B. nasses Holz und selbst die befeuchtete Hand, über die Flamme einer Oellampe oder des aus einem Metallrohr ausströmenden Wasserstoffs gehalten, positive Electricität aufnehmen, während negative durch die Masse der Lampe in den Boden entweicht. Auf dasselbe Verhalten sollte man bei der Spirituslampe schliefsen. Aber die Richtung der electrischen Bewegung ist bei dieser gerade die umgekehrte, d. h. der über die Flamme gehaltene Draht oder andere Leiter wird selbst dann, wenn er eine ganz niedrige Temperatur besitzt, negativ electrisch, die Masse der Lampe positiv. (Hankel in Pogg. Ann. Bd. LXXXI, S. 221).

Man bemerkt ganz dasselbe Verhalten, wenn, anstatt die Masse der Lampe zur Ableitung zu benutzen, ein Platindraht in den Docht gedrückt wird. Hebt man aber diesen Draht nur so weit, dafs er aufser Berührung mit dem Docht kommt, oder berührt er letzteren auch an einzelnen Stellen, bleibt jedoch heifs genug, um sich nicht mehr mit Weingeist benetzen zu können, so verschwindet jene Abweichung von der Regel, die also, wie man sieht, nur davon abhängt, dafs die directe

Berührung zwischen Metall und Gas durch Dazwischenlagerung des Weingeistes gehindert ist.

Den electromotorischen Gegensatz zwischen den Bestandtheilen der Flamme betrachtet Pouillet, wie schon beim Eingange dieses Aufsatzes erwähnt wurde, als ein unmittelbares Resultat der Verbrennung, wobei die Verbrennungsproducte positive Electricität, der noch nicht verbrannte Theil des Brennstoffs negative aufnehmen. Als eine Hauptstütze dieser Annahme hebt Pouillet das electrische Verhalten der brennenden Kohle hervor. Ebenso verhält sich aber auch brennender Wasserstoff, brennendes Oel und, wie wir gesehen haben, selbst die Spiritusflamme. Es scheint demnach in der That ein, wenigstens für kohlenstoff- und wasserstoffhaltige Körper geltendes Gesetz zu seyn, dafs während ihrer Verbrennung auf der Seite der Luft positive, auf der Seite des Brennstoffs negative Electricität entwickelt wird.

Steht aber diese electrische Zersetzung wirklich in unbedingter Abhängigkeit zum chemischen Vorgange der Verbrennung, oder verleiht dieser nur die nöthige Wärme, um die Gase leitend zu machen?

Wenn man eine Spirituslampe oder Oellampe gut isolirt, in die innere Flamme derselben einen Platindraht taucht, der die obere Platte des Condensators berührt, dann die untere Condensatorplatte ableitet, so erhält man nach einiger Zeit eine, je nach der Güte der Isolirung mehr oder weniger starke Ladung, wobei die obere Platte negative Electricität aufnimmt. *Es ist hiernach nicht zu bezweifeln, dafs die Flamme, sobald ihr innerer Theil zur Erde abgeleitet ist, positive Electricität in die Luft ausstreut.* Die Ladung bewerkstelligte sich übrigens äufserst langsam. Man konnte sie ungemein beschleunigen, sobald ein anderer Platindraht oder sonstiger Leiter, der mit der untern Condensatorplatte in leitender Verbindung stand, über die Flamme gehalten wurde.

Führte der im Innern der Flamme stehende isolirte Draht zum einen Ende des Multiplicators, während der andere Ausläufer desselben zur Erde abgeleitet (mit dem Gewitterableiter verbunden) war, so blieb die Nadel unbeweglich. Der durch die Windungen laufende Strom war offenbar zu schwach, um hier eine Wirkung hervorbringen zu können. So wie man aber einen beliebigen Leiter nahe über die Flamme hielt, zeigte sich Ablenkung im Sinne eines in der Flamme aufsteigenden Stroms. Wählt man als Leiter über der Flamme eine geräumige, Wasser enthaltende Platinschaale, die, auf einer beliebigen Stütze ruhend, mit dem andern Ende des Multiplicatordrahts direct verbunden wird, so läfst sich der entwickelte Strom selbst mit weniger empfindlichen Galvanometern wahrnehmen.

Da demnach die Stärke des Flammenstroms bei gleicher Entwicklung des chemischen Processes und gleicher Ableitung des innern Theils der Flamme, von der Güte der über derselben angebrachten Ableitung sehr wesentlich abhängig ist, so mufs man vermuthen, dafs sie mit der Bildung und Fortführung der Kohlensäure nur in einem untergeordneten Zusammenhange stehe.

Um den electrischen Gegensatz der brennenden Kohle wahrzunehmen, empfiehlt Pouillet, aus einem Stück Kohle von ziemlich grofsem Durchmesser einen Cylinder mit fast ebenen Grundflächen zu schneiden, und diesen senkrecht unter eine isolirte, mit der einen Condensatorplatte leitend verbundene Messingplatte zu stellen. Wird dann die Kohle mit der andern Condensatorplatte, oder werden beide mit der Erde in Verbindung gesetzt und die obere Fläche der Kohle angezündet, so nimmt der Condensator in wenigen Augenblicken eine Ladung an. Es galt in diesem Falle die Electricität der aufsteigenden Kohlensäure zu sammeln. Um das Fluidum zu erhalten, welches die Kohle selbst bei der Verbrennung annimmt, soll man sie mit ihrer unteren Basis geradezu auf die Platte des Condensators

setzen, ihre obere Basis anzünden und die untere Condensatorplatte ableitend berühren.

Bei der ersten Anordnung hat man eine Art geschlossene Kette, vermittelt durch die warme Gasschicht zwischen der glühenden Kohle und der Messingplatte. Bei der zweiten Einrichtung mufste die positive Electricität in die Atmosphäre übertreten. In diesem Falle war aber die Ladung merklich schwieriger und nur dadurch zu bewerkstelligen, dafs man durch mäfsiges Zublasen von Luft die Kohle zum Flammen brachte, so dafs sich die bekannte, der Wirksamkeit der Spitzen ähnliche Kraft der Flamme geltend machen konnte. Brannte die Oberfläche der Kohle ohne Flamme, so nahm der Condensator, so lange man auch warten mochte, keine Ladung an, wenn nicht ein Metallstreifen nahe über die entzündete Stelle gehalten und dadurch eine Ableitung bewirkt wurde.

Wird Kohle, die nicht entzündet ist, über die Spiritusflamme gehalten, so verhält sie sich zu einem in die Flamme getauchten Platindraht, wie in gleicher Lage jeder andere wenig erwärmte Leiter. Kommt sie aber allmählig zum Glühen, oder wird ein Kohlenstück, das am einen Ende bereits glühend ist, in die Flamme gebracht, so zeigt sich gerade die umgekehrte Richtung der electrischen Bewegung, selbst wenn der Platindraht ebenfalls hell roth glüht. Doch nimmt bei wachsender Temperatur des Platins die electrische Spannung ab.

Zwei Kohlenstücke, von welchen das eine gar nicht, oder weniger glühend ist als das andere, in der Flamme einander gegenübergestellt, verhalten sich wie unter gleichen Umständen zwei Platinstücke.

Auch das Verhalten der Kohle scheint somit darauf hinzuweisen, dafs die positive Electricität nicht als ein Product der Oxydation mit der Kohlensäure fortgeführt, sondern nur durch Leitung, in dem Sinne wie bei einer geschlossenen electrischen Kette in Bewegung gesetzt wird.

Hat man einen geschlossenen Kreis von Leitern gebildet, in welchen heifse Luft eingeht, z. B. Platin, Kohle, Luft, Platin, und hat die Berührungsstelle von Luft zu Kohle eine hohe Temperatur angenommen, so entsteht eine electrische Bewegung von Kohle zu Luft. Ist bei ähnlicher Anordnung, die Kohle durch Wasserstoff oder Weingeistdampf ersetzt, so geht der Strom von diesen Gasen zur Luft. Hat dagegen die Berührungsstelle des Platins mit Luft eine sehr hohe Temperatur angenommen, so ist ein Streben da, die positive Electricität vom Platin zur Luft zu treiben.

Noch viele andere Körper besitzen die Eigenschaft, in der Luft erhitzt negativ electrisch zu werden, während die sie berührende Luft positive Electricität annimmt. Ich habe in dieser Beziehung noch das Silber, Kupfer, Messing und Zink genauer, und zwar auf dem oben für das Platin beschriebenen Wege, untersucht. Einige von diesen Körpern verbrennen, ohne dafs wie bei der Kohle gasfömige Producte aufsteigen; Platin und Silber oxydiren gar nicht. Dennoch zeigen alle diese Körper zu heifser Luft ein gleichartiges electrisches Verhalten. D. h. zwei Stücke des einen oder andern in der heifsen Luft einander gegenübergestellt, erregen, ähnlich wie zwei Stücke Platin oder Kohle unter gleicher Beziehung, eine electrische Bewegung vom stärker erhitzten zum kühleren.

Es ist allerdings auffallend, dafs diese verschiedenen Körper, wenn ihre Berührungsstelle mit Luft eine hohe Temperatur angenommen hat, negativ electrisch werden, da man doch nach den bekannten Gesetzen der Berührungselectricität, den Sauerstoff als das äufserste negative Ende der electrischen Reihe betrachten mufs. Dieser Widerspruch hebt sich jedoch, wenn man die Thatsache erwägt: dafs eine, wenn auch nur unvollkommen geschlossene Kette von Leitern, wesentliches Erfordernifs ist, um jene electrischen Gegensätze wahrnehmen zu können, und wenn man damit die Hypothese verbindet, dafs durch Erhitzen

der Berührungsstelle von Luft zu einem andern Körper, deren wechselseitige electromotorische Thätigkeit nicht gesteigert, sondern vermindert wird. Der Strom ist dann eine Folge des Uebergewichts an der kühl erhaltenen Berührungsstelle, und folgt somit ganz der durch die Spannungsreihe ausgedrückten Regel.

Aus den vorstehenden experimentellen Untersuchungen ergeben sich die folgenden Erfahrungssätze:

1) Gasförmige Körper, wenn sie durch starke Erhitzung leitend geworden sind, besitzen die Fähigkeit, andere sie berührende Leiter, sowohl feste wie gasförmige Körper electrisch zu erregen.

2) Wird eine thermoelectrische Kette gebildet aus Luft mit Wasserstoff, oder Kohlenwasserstoff, Weingeistdampf, Kohle oder endlich einem Metalle, sey es verbrennbar oder nicht, so entsteht ein electrischer Strom, der sich in der Richtung von der heifsesten Berührungsstelle durch die Luft zur weniger heifsen bewegt.

3) Die Electricitätsentwicklungen, welche man bei Verbrennungsprocessen und namentlich in der Flamme wahrgenommen hat, beruhen auf thermoelectrischen Erregungen und stehen mit dem chemischen Vorgange der Verbrennung in keiner unmittelbaren Beziehung.

4) Die Verbrennungsproducte stehen daher keineswegs, in dem Sinne wie es Pouillet angenommen hatte, in einem electrischen Gegensatze zum Brennstoffe, und wenn sich von einem brennenden Körper mit den aufsteigenden heifsen Gasen zugleich positive Electricität erhebt, so geschieht es doch nur in dem Mafse, als Brennstoff und Luft noch aufserhalb des Herdes der Verbrennung oder vielmehr aufserhalb der heifsesten Berührungsstellen in irgend leitende Verbindung treten können.

Untersuchung einiger aus der Hippursäure entstehenden Producte;

von *Nicolaus Socoloff* und *Adolph Strecker.*

Es giebt wenige organische Säuren, über deren rationelle Zusammensetzung die Ansichten der Chemiker so getheilt sind, als über die der Hippursäure. Die Hippursäure ist nämlich eine Säure von ziemlich complexer Zusammensetzung, und erleidet durch Einwirkung verschiedener Reagentien mannichfaltige Zersetzungen, deren jede zur Annahme einer besonderen Gruppirung der Elemente führte. Fehling schlofs aus der Zersetzung der Hippursäure durch Bleihyperoxyd, wodurch sie in Benzamid und Kohlensäure verwandelt wurde, dafs sie Benzamid als näheren Bestandtheil enthalte, verbunden mit einer Säure, welche durch Aufnahme von Sauerstoff in Kohlensäure übergehe.

$C_{14}H_{7}NO_{2}$ Benzamid,
$C_{4}H_{2}O_{4}$ Fumarsäure,

$C_{18}H_{9}NO_{6}$ Hippursäure.

Da übrigens die Fumarsäure beim Kochen mit Bleihyperoxyd und Wasser nicht verändert wird, so entspricht obige Zusammensetzung nicht vollkommen der Spaltung, aus welcher sie abgeleitet wurde.

Pelouze betrachtete die Hippursäure zusammengesetzt aus:

$C_{14}H_{6}O_{2}$ Bittermandelöl,
$C_{2}HN$ Blausäure,
$C_{2}H_{2}O_{4}$ Ameisensäure,

$C_{18}H_{9}NO_{6}$ Hippursäure.

Diese Ansicht stützt sich besonders auf das Auftreten von Blausäure bei der trocknen Destillation der Hippursäure, so wie auf die Entstehung von Benzoësäure, Kohlensäure und Ammoniak bei der Behandlung der Hippursäure mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure. Da übrigens die mit Aldehyden gepaarten

Ameisensäuren (Milchsäure, Mandelsäure u. s. w.) unter denselben Umständen die Aldehyde im freien Zustande abgeben, so läfst sich auch die von Pelouze angegebene Constitution der Hippursäure nicht mit der Zersetzung dieser Säure in Uebereinstimmung bringen.

Nachdem Dessaignes gefunden hatte, dafs durch die Einwirkung der concentrirten und kochenden Säuren und Alkalien die Hippursäure in Benzoësäure und Glycocoll zerfalle, neigte sich die Mehrzahl der Chemiker der Ansicht zu, diese Säure als eine gepaarte Verbindung von Benzoësäure und Glycocoll zu betrachten. Aber dann kann man, wie Berzelius richtig bemerkt, die Metamorphose nicht verstehen, welche das Bleihyperoxyd bewirkt.

Diese verschiedenen Ansichten über die Constitution der Hippursäure setzen demnach in dieser Säure eine Atomgruppe voraus, welche 14 Aeq. Kohlenstoff enthält, und zwar eine Benzoylverbindung, sowie eine zweite Gruppe, welche 4 Aeq. Kohlenstoff einschliefst und unter Umständen wieder in zwei andere Körper, von je 2 Aeq. Kohlenstoff, zerlegt werden kann. Sie unterscheiden sich hauptsächlich dadurch, dafs sie den Stickstoff entweder mit der Benzoylgruppe, oder mit der zweiten Gruppe verbunden annehmen.

Da es jedoch je nach der auf die Hippursäure stattfindenden Einwirkung gelingt, den Stickstoff auf die eine oder die andere der beiden Atomgruppen zu übertragen, so scheint es dem Verhalten der Säure entsprechender, den Stickstoff nicht in näherer Verbindung mit einer einzelnen der beiden Atomgruppen, sondern mit der durch die Vereinigung derselben entstandenen gepaarten Verbindung anzunehmen, und hiernach die Hippursäure als ein Amid der gepaarten Säure $C_{18}\ H_8\ O_8$ zu betrachten. Zur Isolirung dieser Säure liefs sich nicht die Einwirkung der Alkalien oder Säuren auf die Amidsäure anwenden, weil die gepaarte Säure selbst hierdurch eine Zersetzung erleidet, aber

es war zu erwarten, dafs die salpetrige Säure, in ähnlicher Weise wie aus anderen Amiden, die stickstofffreie Säure abscheide. Der Versuch hat, wie einer von uns schon früher *) mittheilte, in der That der Voraussetzung entsprochen, indem es ihm gelang, die in der Hippursäure vorausgesetzte Atomgruppe C_{18} H_8 O_8 für sich darzustellen. Wir haben diese Säure, welche wir *Benzoglycolsäure* nennen, einer näheren Untersuchung unterworfen, und theilen die Resultate derselben im Folgenden mit.

Die Hippursäure stellten wir aus Pferdeharn nach der etwas abgeänderten Methode von Gregory dar; wie Städeler **) mit Recht bemerkt, bewirkt das Kochen des Harns mit Kalkmilch nur wenig Vortheil, da bei dem Abdampfen der stark alkalischen Flüssigkeit braune harzartige Körper entstehen, welche die Reinigung der Hippursäure erschweren. Wir haben daher nach Gregory's Vorschlag den Harn zuerst mit Kalkmilch kurze Zeit sieden lassen, und ihn hierauf colirt, sodann aber nicht unmittelbar abgedampft, sondern erst sorgfältig mit Salzsäure neutralisirt und kochend eingeengt. Die auf Zusatz von Salzsäure aus der eingeengten und erkalteten Flüssigkeit abgeschiedene Hippursäure war, nach dem Abwaschen mit kaltem Wasser, fast ganz weifs und zeigte nur einen schwachen Stich in's Röthliche. Wir haben diese Säure, ohne sie weiter zu reinigen, zu folgenden Versuchen angewendet, da wir uns überzeugt haben, dafs die daraus entstehende Benzoglycolsäure weit leichter vollkommen farblos zu erhalten ist, als die Hippursäure.

Bringt man zu einer wässerigen Lösung von salpetrigsaurem Kali Hippursäure, so bemerkt man keine Veränderung; selbst beim Kochen tritt keine Zersetzung ein. Die Hippursäure ist eine schwächere Säure als die salpetrige Säure, und treibt diese aus ihren Salzen nicht aus. Ebensowenig findet eine Einwir-

*) Diese Annalen LXVIII, 54.

**) Ebendaselbst LXXVII, 18.

kung statt, wenn man Hippursäure in concentrirter Schwefelsäure löst, und aus einer Mischung von Stärkmehl und Salpetersäure entwickelte salpetrige Säure einleitet.

Leitet man dagegen durch eine wässerige Lösung von Hippursäure, in welcher man gepulverte Hippursäure vertheilt hat, einen Strom von salpetriger Säure, so findet zwar in der Kälte keine, oder nur eine äufserst geringe Einwirkung statt, aber in der Wärme wird die Hippursäure unter Entwickelung von Stickstoff zersetzt. Da übrigens ein grofser Theil der salpetrigen Säure unter diesen Umständen in Salpetersäure und Stickstoffoxyd sich zerlegt, welche erstere auf die neue Säure in der Hitze eine Zersetzung ausübt, so haben wir auch diesen Weg verlassen und sind zu folgender, ursprünglich von uns angewendeten Methode zurückgekehrt, welche die besten Resultate lieferte.

Die lufttrockene Hippursäure wurde zerrieben und nach und nach, unter fortwährendem Reiben in einem Mörser, mit soviel käuflicher Salpetersäure versetzt, dafs ein dünner Brei entstand. Die Masse brachten wir in einen hohen Glascylinder (um eine gröfsere Flüssigkeitssäule zu erhalten) und leiteten einen Strom von Stickstoffoxydgas (aus Kupfer mit Salpetersäure entwickelt) durch die Lösung. Der Cylinder darf hierbei höchstens bis zur Hälfte mit der Masse angefüllt seyn, da ein starkes Aufschäumen eintritt, welches leicht einen Verlust veranlassen könnte. Findet die Entwickelung des Stickstoffoxydgases nicht zu lebhaft statt, so wird es vollständig absorbirt, so dafs keine rothen Dämpfe über der Flüssigkeit sich bilden, was bei einem lebhafteren Strom kaum zu vermeiden ist. Die gröfseren Blasen, welche in die Flüssigkeit eintreten, verschwinden, und aus der Flüssigkeit entwickelt sich eine Menge kleiner Gasbläschen, welche reines Stickstoffgas sind. Bei jedem Umschütteln der Flüssigkeit wird diese Entwickelung bedeutend verstärkt. Die anfangs in der Flüssigkeit nur suspendirte Hippursäure ver-

schwindet allmälig; sie löst sich auf und die Flüssigkeit wird ganz klar. Das Ende der Zersetzung läfst sich nicht leicht erkennen, und wir haben daher stets so lange Stickstoffoxyd eingeleitet, bis die Lösung eine deutlich grüne Farbe angenommen hatte; ein Ueberschufs von Stickstoffoxyd schadet nicht, sondern wirkt, indem eine gewisse Menge des Lösungsmittels dadurch weggenommen wird, vortheilhaft. Die ganze Operation ist in 5 bis 6 Stunden vollendet; wir haben dabei nie erhitzt, da wir befürchteten, dafs die neugebildete Säure eine weitere Zersetzung erleiden möchte.

Schon während des Durchleitens von Stickstoffoxydgas scheidet sich aus der klaren Lösung ein Theil der aus der Hippursäure entstandenen Benzoglycolsäure ab; die Hauptmasse fällt aber erst auf Zusatz von Wasser nieder. Man vermischt daher die Lösung in Salpetersäure mit viel Wasser, läfst die hierbei warm gewordene Flüssigkeit sich wieder abkühlen, und filtrirt die abgeschiedene Benzoglycolsäure durch ein an der Spitze doppelt gelegtes Papierfilter. Die Säure wurde auf dem Filter mit möglichst kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser bei der Prüfung mit Eisenvitriol und Schwefelsäure keine Reaction auf Salpetersäure mehr zeigte. Dieses Auswaschen dauert, wegen der körnig krystallinischen Beschaffenheit der Masse, gar nicht lange, und verursacht daher auch keinen bedeutenden Verlust an Säure.

Die auf diese Weise dargestellte rohe Benzoglycolsäure ist schwach gelblich gefärbt und bedarf einer weiteren Reinigung. Wir haben sie in Wasser vertheilt mit Kalkmilch neutralisirt, wobei der anfangs dünne Brei nach kurzer Zeit fast ganz zu einer festen Masse gestand. Obwohl das Kalksalz leichter löslich ist als die freie Säure, so scheint es doch wegen seiner voluminösen Beschaffenheit auf den ersten Anblick umgekehrt zu seyn. Das abgeschiedene Kalksalz wurde durch Erwärmen wieder in der Flüssigkeit gelöst, und schied sich aus der filtrirten

Lösung nach dem Erkalten in sehr langen und feinen Nadeln aus. Das Salz enthält sehr viel Mutterlauge aufgesogen und erscheint daher gelblich gefärbt, wird aber durch Abwaschen mit wenig kaltem Wasser und starkes Auspressen vollkommen weifs erhalten. Die Mutterlauge liefert beim weiteren Verdampfen neue Krystallisationen desselben Kalksalzes. Die letzten Mutterlaugen liefern ein gelb gefärbtes Salz, welches sich nur durch Behandlung mit Thierkohle farblos erhalten läfst, und gewöhnlich neben benzoglycolsaurem Kalk etwas benzoësauren Kalk enthält.

Die mit Wasser verdünnte Salpetersäure hält noch eine gewisse Menge von Benzoglycolsäure in Lösung; wir haben letztere daraus gewonnen, indem wir die Säure mit kohlensaurem Kali genau neutralisirten, kochend einengten und von dem beim Erkalten anschiefsenden Salpeter die Flüssigkeit abgossen, diese wieder weiter einengten und die letzte Mutterlauge, welche die ganze Menge des sehr löslichen benzoglycolsauren Kali's gelöst enthält, mit concentrirter Salpetersäure versetzten. Die hierdurch abgeschiedenen Krystalle enthalten gewöhnlich neben Benzoglycolsäure ziemlich viel Benzoësäure, welche letztere wir in folgender Weise entfernten. Die eine Hälfte des Gemenges wurde mit Kalk genau neutralisirt, hierauf die zweite Hälfte zugefügt und die Mischung zur Trockne eingedampft. Da die Benzoglycolsäure eine stärkere Säure ist als die Benzoësäure, so war in der Mischung letztere Säure frei, erstere zum gröfsten Theil mit Kalk verbunden enthalten. Wir behandelten daher den Rückstand in Payen's Extractionsapparat mit Aether und entfernten hierdurch die Benzoësäure vollständig. Das ungelöst zurückgebliebene Kalksalz war vollkommen weifs und rein; die ätherische Lösung enthielt die ganze Menge der Benzoësäure und etwas Benzoglycolsäure.

Die Darstellung der Benzoglycolsäure in reinem Zustande aus dem Kalksalz ist äufserst einfach. Das Kalksalz wurde in Wasser gelöst und in der Kälte mit Salzsäure versetzt, wobei

die Benzoglycolsäure als leichtes, krystallinisches, vollkommen weifses Pulver sich abscheidet. In gröfseren Krystallen wurde die Benzoglycolsäure aus ihrem Kalksalz dargestellt, indem dieses in Alkohol gelöst und mit Schwefelsäure versetzt wurde; die von dem niederfallenden Gyps abfiltrirte Flüssigkeit schied beim freiwilligen Verdunsten die Säure in ziemlich grofsen, farblosen Prismen ab. Die Krystalle haben das Ansehen von Prismen mit 37° 40′ und 142° 20′ Kanten, welche durch überwiegende Ausdehnung zweier Prismaflächen in Form dünner Tafeln erscheinen. Genauere Bestimmungen anderer Flächen und des Systems liefsen sich bei der grofsen Dünne der Krystalle nicht ausführen.

Die aus der alkoholischen Lösung abgeschiedenen Krystalle wurden der Analyse unterworfen.

Bei 100° verloren sie nicht an Gewicht, schienen aber bei längerem Verweilen in dieser Temperatur, namentlich bei feuchter Luft, eine allmälige Zersetzung zu erleiden.

I. 0,4165 Grm. bei 100° getrockneter Benzoglycolsäure gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,9205 Grm. Kohlensäure und 0,1795 Grm. Wasser.

II. 0,3532 Grm. lufttrockene Substanz gaben, mit Kupferoxyd und überchlorsaurem Kali verbrannt, 0,7758 Grm. Kohlensäure und 0,1441 Grm. Wasser.

In 100 Theilen :

	I.	II.
Kohlenstoff	60,28	59,91
Wasserstoff	4,79	4,53.

Diese Zahlen führen, bei Zugrundelegung des aus den Salzen abgeleiteten Aequivalentes zu der Formel :

$$C_{18}\ H_8\ O_8\ ,$$

welche sich in folgender Weise mit dem Mittel der Analysen vergleicht :

		berechnet		Mittel der Versuche
18 Aeq.	Kohlenstoff	108	60,00	60,09
8 „	Wasserstoff	8	4,44	4,66
8 „	Sauerstoff	64	35,56	35,25
1 Aeq.	Benzoglycolsäure	180	100,00	100,00.

Die Benzoglycolsäure ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leichter in heifsem Wasser, wodurch sie allmälig zersetzt wird. Erhitzt man sie mit einer zur Lösung ungenügenden Menge von Wasser, so schmilzt sie zu ölartigen Tropfen. In Alkohol und in Aether ist sie leicht löslich. Die Benzoglycolsäure schmilzt beim Erhitzen auf dem Platinblech und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch. Beim stärkeren Erhitzen liefert sie zum Husten reizende Dämpfe, worunter Benzoësäure leicht bemerkt wird, und hinterläfst einen geringen kohligen Rückstand, der beim Glühen leicht verbrennt.

Benzoglycolsaure Salze.

Die Salze der Benzoglycolsäure sind in Wasser gröfstentheils löslich, und viele von ihnen lösen sich auch in Alkohol. Sie besitzen eine neutrale Reaction und einen wenig auffallenden, eigenthümlichen Geschmack. Aus der wässerigen Lösung der meisten Salze scheiden stärkere Säuren, selbst Essigsäure, die Benzoglycolsäure in kleinen Krystallen ab.

Benzoglycolsaures Kali. Wir haben dieses Salz durch genaue Sättigung der Säure mit kohlensaurem Kali, oder durch Zersetzung des Kalksalzes mit kohlensaurem Kali dargestellt. Das Salz ist in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich, und krystallisirt nur schwer und undeutlich. Beim Erkalten der heifsgesättigten Lösung scheidet es sich in aufserordentlich dünnen, sehr breiten Tafeln ab. Beim freiwilligen Verdunsten hinterbleibt es in blumenkohlartigen Massen.

Benzoglycolsaures Natron. Dieses Salz krystallisirt viel leichter als das vorhergehende, und man erhält es beim Erkalten

der heifsgesättigten Lösung in ziemlich grofsen, rhombischen Tafeln. Bei 100° wird das Salz undurchsichtig, bleibt aber glänzend.

I. 0,5656 Grm. der lufttrockenen Substanz verloren bei 100° 0,1188 Grm. Wasser und gaben 0,1572 Grm. schwefelsaures Natron.

II. 0,5332 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 100° 0,1124 Grm. Wasser.

In 100 Theilen :

	berechnet		gefunden
$C_{18}H_7O_7$	171,0	84,57	—
NaO	31,2	15,43	15,42
	202,2	100,00.	

Die Menge des Krystallwassers entspricht 6 Aequivalenten :

	berechnet		gefunden I.	gefunden II.
$C_{18}H_7O_7$, NaO	202,2	78,92	—	—
6 HO	54,0	21,08	21,00	21,08
	256,2	100,00.		

Das *Ammoniaksalz* wurde auf dieselbe Weise wie das Kalisalz dargestellt. Es verliert beim Abdampfen Ammoniak.

Benzoglycolsaurer Kalk. Dieses Salz wurde, wie früher erwähnt, durch Sättigen der freien Säure mit Kalkmilch dargestellt. Es besitzt im höchsten Grade die Eigenschaft, übersättigte Lösungen zu bilden, so dafs zuweilen ganz kalte Lösungen, aus welchen selbst ein Theil schon auskrystallisirt ist, beim Coliren durch ein feines Tuch sich trüben und nach einigen Augenblicken vollständig unter Ausscheidung des sehr voluminösen Kalksalzes zu einer dicken Gallerte erstarren. Filtrirt man diese ab, so erstarrt die Mutterlauge gewöhnlich nach kurzer Zeit abermals. Das Salz bildet feine, wavellitartig gruppirte, seidenglänzende Nadeln. Die Krystalle verändern sich nicht an der Luft und verlieren bei 100° nicht an Gewicht.

I. 0,3900 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,744 Grm. Kohlensäure und 0,146 Grm. Wasser.

II. 0,8270 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,2702 Grm. schwefelsauren Kalk.

III. 0,4634 Grm. lufttrockene Substanz gaben 0,1468 Grm. schwefelsauren Kalk.

In 100 Theilen :

		berechnet		gefunden		
				I.	II.	III.
18 Aeq.	Kohlenstoff	108	51,92	52,03	—	—
8 „	Wasserstoff	8	3,85	4,16	—	—
8 „	Sauerstoff	64	30,77	—	—	—
1 „	Kalk	28	13,46	—	13,45	13,22
		208	100,00.			

Das Salz hält also bei 100° 1 Aeq. Krystallwasser zurück, und seine Formel mufs

$$CaO \,.\, C_{18}\, H_7\, O_7 + HO$$

geschrieben werden.

Dieses 1 Aequivalent Krystallwasser geht erst bei 120° C. fort, was folgende Analyse zeigt.

0,4474 Grm. bei 100° getrockneter Substanz verloren bei 120° 0,0192 Grm. Wasser und gaben 0,146 Grm. schwefelsauren Kalk.

In 100 Theilen :

	berechnet		gefunden
$C_{18}\, H_7\, O_7$	171	85,93	—
CaO	28	14,07	14,04
	199	100,00.	

Das krystallisirte Salz enthält :

	berechnet		gefunden
$CaO \,.\, C_{18}\, H_7\, O_7$	199	—	—
HO	9	4,33	4,24.
	208.		

Die Löslichkeit des Salzes ergiebt sich aus folgenden Versuchen :

36,8924 Grm. der bei 11° gesättigten Lösung gaben 0,2910 Grm. schwefelsauren Kalk.

22,5443 Grm. kochender Lösung (der Siedepunct liegt bei 101°,5 C.) gaben 0,8098 Grm. schwefelsauren Kalk.

100 Thle. Wasser von 11° lösen also 2,36 Thle. Salz, oder 1 Thl. Salz löst sich in 42,32 Thln. Wasser.

Bei dem Kochen lösen dagegen 100 Thle. Wasser 13,26 Thle. Salz, oder 1 Thl. Kalksalz löst sich in 7,54 Thln. Wasser.

Benzoglycolsaurer Baryt. Dieses Salz krystallisirt, ähnlich wie das Kalksalz, in feinen, seidenglänzenden Nadeln. Es enthält 2 Aeq. Krystallwasser und verliert diese bei 100°.

1) 0,4424 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei 100° 0,0295 Grm. Wasser und gaben 0,1944 Grm. schwefelsauren Baryt.

2) 0,5088 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei 100° 0,0342 Grm. Wasser und gaben 0,2232 Grm. schwefelsauren Baryt.

	berechnet		gefunden	
			1.	2.
C_{18} H_9 O_7	171	69,06	—	—
BaO	76,6	30,94	30,93	30,90
	247,6	100,00.		

Das krystallisirte Salz enthält :

	berechnet		gefunden	
			1.	2.
BaO . C_{18} H_7 O_7	247,6	—	—	—
2 HO	18,0	6,78	6,67	6,72
	265,6.			

Benzoglycolsaure Magnesia. Wir haben dieses Salz durch Zusammenbringen der kochenden Lösungen von benzoglycolsaurem Kalk und schwefelsaurer Magnesia und Ausziehen der beim Erkalten erstarrten Masse mit absolutem Alkohol dargestellt. Das Salz krystallisirt beim Abdampfen und Erkalten in

langen, aufserordentlich feinen und zarten Nadeln und zeigt daher eine sehr voluminöse Beschaffenheit.

Benzoglycolsaures Eisenoxyd. Versetzt man eine Lösung von benzoglycolsaurem Kalk mit Eisenchlorid, so entsteht ein voluminöser, unkrystallinischer Niederschlag von fleischrother Farbe, der bei dem Trocknen an der Luft oberflächlich dunkler wird. Das Salz ist in Wasser vollkommen unlöslich, und läfst sich daher so lange auswaschen, bis das Waschwasser mit Blutlaugensalz keine Färbung mehr zeigt.

0,6238 Grm. der lufttrockenen Substanz verloren bei 100° 0,1692 Grm. Wasser und gaben 0,1058 Grm. Eisenoxyd. Das bei 100° getrocknete Salz besitzt hiernach die Formel

$$2\,Fe_2O_3 \;.\; 3\,(C_{18}H_7O_7).$$

		berechnet		gefunden
3 Aeq.	Benzoglycolsäure	513	—	—
2 „	Eisenoxyd	156	23,32	23,27
		669.		

Das lufttrockene Salz verlor bei 100° 27,12 pC. Wasser, entsprechend 28 Aeq. Wasser (27,36 pC.).

Benzoglycolsaures Zinkoxyd. Es wurde durch Zusammenbringen der kochenden Lösung des Kalksalzes mit Chlorzink beim Erkalten in farblosen, langen, dünnen Nadeln erhalten, welche sich sternförmig gruppirten und das ganze Gefäfs erfüllten. Das Salz wurde abfiltrirt, mit kaltem Wasser etwas abgewaschen und zwischen Fliefspapier ausgeprefst. Das zur Analyse verwendete Salz wurde nochmals umkrystallisirt.

I. 0,4861 Grm. lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,0721 Grm. Wasser und gaben 0,0805 Grm. Zinkoxyd.

II. 0,5200 Grm. desselben Salzes verloren bei 100° 0,0758 Grm. Wasser und gaben 0,0854 Grm. Zinkoxyd.

	berechnet		gefunden I.	gefunden II.
$C_{18}H_7O_7$	171	80,81	—	—
ZnO	40,6	19,19	19,57	19,27
	211,6	100,00.		

Das krystallisirte Salz enthält :

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
$ZnO, C_{18}H_7O_7$	211,6	85,46	—	—
4 HO	36,0	14,54	14,83	14,58
	247,6	100,00.		

Benzoglycolsaures Kupferoxyd. Wir stellten dieses Salz aus dem Kalksalz durch Vermischen der kochenden Lösung desselben mit salpetersaurem Kupferoxyd dar, wobei es sich nach dem Erkalten in reichlicher Menge abscheidet. Es krystallisirt in schön blauen, rhombischen Tafeln. Die Krystalle wurden abfiltrirt, mit kaltem Wasser abgewaschen und umkrystallisirt. Es löst sich sehr schwer in kaltem Wasser, so dafs die erkaltete Lösung kaum blau gefärbt erscheint; in heifsem Wasser ist es etwas leichter löslich. Erwärmt man die Krystalle mit einer zur völligen Auflösung unzureichenden Menge von Wasser, so bildet das Ungelöste ein grünes Pulver, wahrscheinlich wasserfreies Salz. Bei 100° werden die Krystalle ganz grün und undurchsichtig, ohne dafs die Flächen ihren Glanz verlieren.

Benzoglycolsaures Bleioxyd. Die kalte Lösung des benzoglycolsauren Kalks wird durch neutrales essigsaures Bleioxyd reichlich in käsigen Flocken gefällt. Der Niederschlag löst sich schwer in kaltem Wasser auf, beim Erhitzen mit Wasser schmilzt er zuerst, löst sich hierauf vollständig auf und scheidet sich bei dem Erkalten wieder ab. Der erste Absatz ist amorph, nach dem Erkalten scheidet sich das Bleisalz in Krystallen aus. Wir haben zur Darstellung des Salzes für die Analyse den ursprünglichen käsigen Niederschlag in vielem kaltem Wasser beinahe vollständig aufgelöst, abfiltrirt, und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Nach einigen Tagen hatte sich das Bleisalz in Krystallen abgeschieden, welche sich zu dichten, halbkugelförmigen Massen vereinigt hatten. Dieses

Salz schmilzt bei 100° vollständig, auch nachdem es das Krystallwasser verloren hat.

I. 0,5308 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,0208 Grm. Wasser und gaben 0,342 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

II. 0,4282 Grm. verloren bei 100° 0,0172 Grm. Wasser und gaben 0,2742 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

Diesen Analysen zufolge ist dieses Salz eines der häufigen $\frac{3}{2}$ basischen Bleisalze :

		berechnet		gefunden	
				I.	II.
2 Aeq.	Benzoglycolsäure	342	50,44	—	—
3 „	Bleioxyd	336	49,56	49,41	49,16
		678	100,00.		

Der gefundene Wassergehalt entspricht der Formel :

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
$3\ PbO, 2\ (C_{18}\ H_7\ O_7)$	678	—	—	—
$+ 3\ HO$	27	3,83	3,92	4,03
	705.			

Nach längerem Stehen hatten sich aus der Flüssigkeit, aus welcher das vorhergehende Salz auskrystallisirt war, dünne und kurze, zarte Nadeln abgeschieden, welche wie die meisten anderen Salze sternförmig gruppirt waren. Diese Krystalle liefsen sich leicht durch Schlämmen von dem vorhergehenden Salz trennen; sie wurden auf dem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser abgewaschen und zwischen Fliefspapier geprefst.

Beim Erhitzen auf 100° schmilzt das Salz theilweise und erleidet allmälig eine Zersetzung. Bei einem Versuche stieg der Gehalt an Bleioxyd bis 41,8 pC.

0,2642 Grm des lufttrockenen Salzes gaben 0,1466 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

Dieses Salz ist einfach-benzoglycolsaures Bleioxyd :

	berechnet		gefunden
$C_{18}H_7O_7$	171	60,42	—
PbO	112	39,58	39,27
	283	100,00.	

Vermischt man eine kochende Lösung von benzoglycolsaurem Kalk mit neutralem essigsaurem Bleioxyd, so entsteht ein amorpher weifser Niederschlag, der sich beinahe vollständig in Essigsäure löst. Er ist ein Gemenge basischer Salze, welches bei einer Probe 78,6 pC. Bleioxyd enthielt.

Fällt man die kalte Lösung von benzoglycolsaurem Kalk mit basisch essigsaurem Bleioxyd, so entsteht ein flockiger Niederschlag, der beim Kochen in Wasser nicht schmilzt, und sich nur sehr wenig in Wasser löst. Der etwas ausgewaschene Niederschlag wurde mit kaltem Wasser übergossen, die Lösung abfiltrirt und stehen gelassen. Nach mehreren Tagen hatten sich dem neutralen Bleisalz ähnlich sehende Krystalle abgeschieden, welche durch Schlämmen von etwas beigemengtem kohlensaurem Bleioxyd getrennt wurden.

0,2132 Grm. der lufttrockenen Substanz verloren bei 100° 0,0056 Grm. Wasser und gaben 0,2246 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

Diefs entspricht der Formel :

	berechnet		gefunden
$C_{18}H_7O_7$	171	—	—
6 PbO	672	79,72	79,71
	843.		

Der Verlust an Wasser entspricht der Formel :

	berechnet		gefunden
6 PbO, $C_{18}H_7O_7$	843	—	—
+ 2 HO	18	2,09	2,63
	861.		

Die durch directe Fällung erhaltenen Bleiniederschläge sind stets Gemenge verschiedener basischer Bleisalze.

Benzoglycolsaures Silberoxyd. Wir stellten dieses Salz durch Fällen einer neutralen Lösung von benzoglycolsaurem Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd dar. Der Niederschlag wurde mit etwas kaltem Wasser ausgewaschen und aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Er stellt feine, weifse, mikroscopische Krystalle dar, welche sich in feuchtem Zustande sehr leicht am Licht schwärzen. Bei künstlicher Beleuchtung dargestellt, war das Salz vollkommen weifs. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, ziemlich leicht in kochendem.

Das lufttrockene Salz ist wasserfrei und verlor bei 100° nur 0,1 pC. an Gewicht.

I. 0,3308 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,458 Grm. Kohlensäure und 0,0808 Grm. Wasser.

II. 0,433 Grm. desselben Salzes gaben 0,1628 Grm. Silber.

III. 0,576 Grm. einer anderen Bereitung gaben 0,2170 Grm. Silber.

Diese Analysen führen zu der Formel AgO, C_{18} H_7 O_7, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
18 Aeq. Kohlenstoff	108	37,63	37,76	—	—
7 „ Wasserstoff	7	2,44	2,71	—	—
7 „ Sauerstoff	56	19,51	—	—	—
1 „ Silberoxyd	116	40,42	—	40,38	40,48
1 „ benzoglycols. Silberoxyd	287	100,00.			

Benzoglycolsäure-Aether. Schon bei längerem Stehen der alkoholischen Lösung der Benzoglycolsäure entwickelt sich ein eigenthümlicher Geruch, welchen wir der Bildung einer zusammengesetzten Aetherart zuschreiben zu dürfen glaubten. Wir versuchten die Darstellung derselben durch Einleiten von trockener Salzsäure in eine alkoholische Lösung von benzoglycolsaurem Kalk, worin noch mehr Kalksalz vertheilt war.

Auf Zusatz von Wasser schied sich eine ölartige Flüssigkeit ab, welche aber, wie die Analyse zeigte, fast nur Benzoëäther war. Die Benzoglycolsäure hatte durch Einwirkung der Salzsäure daher eine Zersetzung erlitten.

Aus der vorhergehenden Beschreibung der benzoglycolsauren Salze ergiebt sich, dafs die Benzoglycolsäure HO, $C_{18}\,H_7\,O_7$ 1 Aeq. durch Metalloxyde vertretbares Wasser enthält, und mithin ebensoviel Basis sättigt, als die Hippursäure, aus welcher sie entstanden ist.

Die Entstehung der Säure aus Hippursäure wird durch die Gleichung :

$$\underbrace{C_{18}\,H_9\,NO_6}_{\text{Hippursäure.}} + NO_3 = \underbrace{C_{18}\,H_8\,O_8}_{\text{Benzoglycolsäure.}} + HO + 2\,N$$

dargestellt, und ist demnach der Bildung anderer Säuren aus ihren Amiden vollkommen entsprechend. Wir finden aber hier ein von dem gewöhnlich beobachteten abweichendes Verhältnifs, indem in den übrigen Fällen die Amidsäure 1 Aeq. Basis weniger sättigt, als die freie Säure. Diese Thatsache steht übrigens nicht ganz isolirt da. Die Asparaginsäure $C_8\,H_7\,NO_8$ sättigt, wie frühere Versuche Liebig's, welche neuerdings durch Wolff *) bestätigt wurden, zeigten, ebensoviel Basis, als die daraus durch eine der obigen ähnliche Reaction entstehende Aepfelsäure, und ein ähnliches Verhältnifs findet zwischen der Salicylsäure und dem Amid derselben statt.

Dieses Sättigungsverhältnifs zeigt einen wesentlichen Unterschied zwischen den gewöhnlichen Amiden, Amidsäuren und den dieser Gruppe nahestehenden Körpern, wie Hippursäure, Alanin, Anthranilsäure u. s. w. an, obwohl beide gegen salpetrige Säure sich in der nämlichen Weise verhalten.

---

*) Diese Annalen Bd. LXXV, S. 293.

Die Zusammensetzung der benzoglycolsauren Salze weicht in Beziehung auf den Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Basisgehalt nur wenig von der Zusammensetzung der hippursauren Salze ab, wie z. B. folgende Zusammenstellung der Zusammensetzung des benzoglycolsauren Kalks und des hippursauren Kalks zeigt.

Benzoglycolsaurer Kalk.		
C_{18}	108	54,27
H_7	7	3,52
O_7	56	28,14
CaO	28	14,07
	199	100,00

Hippursaurer Kalk.		
C_{18}	108	54,55
H_8	8	4,04
N	14	7,07
O_5	40	20,20
CaO	28	14,14
	198	100,00.

Wir haben uns daher stets durch Prüfung mit Kalium von der Abwesenheit von Stickstoff in unseren Salzen überzeugt. Nur das neutrale Bleisalz, welches aus einer nicht ganz reinen Säure dargestellt worden war, gab Spuren von Stickstoff hierbei zu erkennen.

Zersetzungsproducte. Die Untersuchung der Zersetzungsproducte der Benzoglycolsäure gab uns Aufschlufs über die Constitution dieser Säure.

Wie früher erwähnt wurde, erleidet die Benzoglycolsäure schon beim Kochen der wässerigen Lösung der freien Säure eine allmälige Zersetzung; in ihren Salzen hat sie indessen eine gröfsere Beständigkeit, so dafs man diese lange Zeit im Sieden erhalten kann, ohne dafs eine Zersetzung sich bemerken läfst. Weit rascher als durch blofses Wasser wird die Benzoglycolsäure beim Erwärmen mit verdünnten Säuren zersetzt; mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sich hierbei Benzoësäure, während eine andere Säure in der zurückbleibenden Flüssigkeit gelöst enthalten ist. Um die einzelnen Producte näher zu untersuchen, verfuhren wir in folgender Weise.

Wir kochten Benzoglycolsäure mit Wasser unter Zusatz einer kleinen Menge verdünnter Schwefelsäure einige Tage lang auf dem Sandbad, und ersetzten das verdampfte Wasser

von Zeit zu Zeit. Die Flüssigkeit stöfst hierbei sehr stark und selbst das Einbringen von Platinblech hinderte das Stofsen nicht vollständig. Die Hauptmasse der Säure ist nach einigen Stunden zersetzt; da aber eine Beimengung von etwas unzersetzter Benzoglycolsäure der weiteren Reindarstellung der Producte sehr hinderlich ist; da man ferner kein Mittel hat, den Zeitpunkt leicht zu erkennen, in welchem die Zersetzung vollendet ist: so setzten wir das Kochen einige Tage lang fort. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sich eine grofse Menge von Benzoësäure; durch Einengen auf ein kleines Volum und Erkaltenlassen schieden wir den gröfsten Theil der in der Lösung noch enthaltenen Säure ab. Obwohl die beim Erkalten sich abscheidenden Krystallblätter ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften nach als reine Benzoësäure sich zu erkennen gaben, so zogen wir doch vor, diefs durch die Analyse festzustellen.

Die Krystalle wurden mit kaltem Wasser etwas abgewaschen, mit Kalkmilch neutralisirt und das sich ausscheidende Kalksalz der Analyse unterworfen.

0,513 Grm. des bei 100° getrockneten Kalksalzes gaben 0,2454 Grm. schwefelsauren Kalk.

Wir stellen dieses Resultat neben die Zusammensetzung des benzoësauren Kalks :

	berechnet	gefunden
$C_{14}H_5O_3$	80,14	—
CaO	19,86	19,70
	100,00.	

Die Mutterlauge, aus welcher die Benzoësäure auskrystallisirt war, wurde mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, von dem niederfallenden schwefelsauren Baryt abfiltrirt und stark eingedampft. Beim Erkalten krystallisirte anfangs Nichts aus, und erst nach dem Abdampfen zur Syrupconsistenz schied sich beim ruhigen Stehen nach einigen Tagen das Barytsalz einer neuen Säure in weifsen, harten, krystallinischen Krusten ab. Wir

gossen die Mutterlauge von den Krystallen ab, und entfernten durch Pressen zwischen Fliefspapier die Flüssigkeit möglichst vollständig. Ein Auswaschen war bei der grofsen Löslichkeit dieses Salzes in Wasser nicht möglich.

Das Barytsalz schmilzt beim Erhitzen zu einer vollkommen klaren Flüssigkeit, die bei dem Erkalten wieder krystallinisch erstarrt. Bei stärkerem Erhitzen bläht es sich bedeutend auf und hinterläfst unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruchs kaum grau gefärbten kohlensauren Baryt, der sich sehr rasch weifs brennt.

Die Analyse dieses Salzes ergab folgende Resultate :

I. 0,4890 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 100° 0,0016 Grm. Wasser und gaben 0,3306 Grm. kohlensauren Baryt.

II. 0,4785 Grm. lufttrockner Substanz verloren bei 100° Nichts an Gewicht und gaben 0,3246 Grm. kohlensauren Baryt.

III. 0,5021 Grm. derselben Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,3096 Grm. Kohlensäure und 0,1028 Grm. Wasser.

Diese Zahlen führen zu der Formel :

$$BaO, C_4 H_3 O_5,$$

wie folgende Zusammenstellung zeigt :

		berechnet		gefunden		
				I.	II.	III.
4 Aeq.	Kohlenstoff	24	16,71	—	—	16,82
3 „	Wasserstoff	3	2,09	—	—	2,27
5 „	Sauerstoff	40	27,86	—	—	—
1 „	Baryt	76,6	53,34	52,70	52,70	—
		143,6	100,00.			

Der geringe Unterschied der berechneten und der gefundenen Zahlen rührt von einer kleinen Beimengung von benzoësaurem Baryt her, wie leicht aus der Darstellung zu entnehmen

ist. In der Mutterlauge, welche wir mit kohlensaurem Baryt neutralisirten, mufste eine der geringen Löslichkeit der Benzoësäure entsprechende Menge dieser Säure gelöst bleiben, welche mit Baryt neutralisirt sich dem anderen Barytsalze beimengte, wodurch der Barytgehalt desselben erniedrigt, der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt etwas erhöht wurde.

Die in dem Barytsalz enthaltene Säure $C_4\ H_3\ O_5$ oder als Säurehydrat gedacht $C_4\ H_4\ O_6$ kommt mit der Säure überein, als deren Amidverbindung man das Glycocoll betrachten kann, und welche daher von Laurent*) den Namen *Glycolsäure* erhalten hat. Es ist nämlich :

$$\underbrace{C_4\ H_4\ O_6}_{\text{Glycolsäure.}} + NH_3 = \underbrace{C_4\ H_5\ NO_4}_{\text{Glycocoll.}} + 2\ HO.$$

Laurent hat diese Säure nicht dargestellt, er, sowie Gerhardt, glaubten aber, eine von Horsford durch Oxydation des Glycocolls erhaltene Säure, für deren Barytverbindung Horsford aus seinen Analysen die Formel : BaO, $C_3\ H_3\ O_5$ abgeleitet hatte, für Glycolsäure $C_4\ H_4\ O_6$ ansehen zu dürfen, indem sie dem von Horsford analysirten Barytsalz die Formel BaO, $C_4\ H_3\ O_5$ gaben. Sie nahmen zu diesem Zwecke an, bei der Verbrennung des Salzes sey 1 Aeq. Kohlensäure bei dem Baryt geblieben, dessen Kohlenstoffgehalt sie dem gefundenen Kohlenstoff zurechneten. Da aber Horsford, wie er selbst sagt, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannte, wobei bekanntlich alle Kohlensäure sich verflüchtigt, so läfst sich die Umrechnung nicht rechtfertigen, um so weniger, als auch der gefundene Barytgehalt mit der neuen Formel nicht übereinstimmt. Dafs die von Horsford erhaltene Säure von unserer Glycolsäure verschieden ist, ergiebt sich schon daraus, dafs Horsford aus einer ammoniakalischen Lösung seiner Säure das Barytsalz durch

*) Ann. de Phys. et de Chim. [3] XXIII, 112.

Zusatz von Chlorbarium niederschlug, während unsere Glycolsäure selbst in der concentrirtesten Lösung auf Zusatz von Chlorbarium keinen Niederschlag giebt.

Wenn wir aber doch den Namen Glycolsäure beibehalten, so geschieht diefs, weil, wie wir sogleich zeigen werden, unsere Säure zu Glycocoll in der Beziehung steht, welche Laurent zur Aufstellung der Bezeichnung Glycolsäure veranlafste.

Glycolsäure.

Zur Darstellung der Glycolsäure aus dem Barytsalz versetzten wir die wässerige Lösung desselben mit verdünnter Schwefelsäure, so lange noch ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt entstand, filtrirten ab, und dampften das Filtrat im Wasserbade ein. Der syrupartige Rückstand löste sich in Aether völlig auf, und die ätherische Lösung hinterliefs beim Verdunsten im Wasserbad die Glycolsäure wieder in Gestalt eines dünnen Syrups, welcher bei längerem Stehen nicht krystallisirte.

Die Glycolsäure ist eine etwas dicke Flüssigkeit, welche sich mit Wasser, Alkohol oder Aether in jedem Verhältnifs mischt. Sie besitzt einen stark sauren Geschmack und giebt mit keinem Metallsalze einen Niederschlag. Wie man sieht, zeigt die Glycolsäure in ihren Eigenschaften die gröfste Aehnlichkeit mit der Milchsäure; wir haben nur Eine Reaction auffinden können, wodurch beide Säuren sich von einander unterscheiden lassen. Versetzt man eine Lösung von Glycolsäure mit essigsaurem Bleioxyd und fügt einen Ueberschufs von Ammoniak zu, so entsteht ein weifser flockiger Niederschlag, während bei Anwendung von Milchsäure unter denselben Verhältnissen die Lösung klar bleibt.

Glycolsaures Zinkoxyd.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde die Glycolsäure mit

Wasser verdünnt und mit überschüssigem kohlensaurem Zinkoxyd erhitzt; die Lösung des Zinksalzes wurde abfiltrirt und eingeengt. Nach dem Erkalten hatten sich krystallinische Krusten abgeschieden, welche die größte Aehnlichkeit mit dem auf ähnliche Weise dargestellten milchsauren Zinkoxyd besitzen. Die einzelnen Krystalle sind kleine, farblose und durchsichtige Säulen, welche sternförmig um mehrere Punkte sich gruppiren.

Die Analyse des Salzes ergab folgende Resultate :

I. 0,437 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,3636 Grm. Kohlensäure und 0,118 Grm. Wasser.

II. 0,2974 Grm. desselben Salzes gaben 0,1118 Grm. Zinkoxyd.

Diese Zahlen führen zu der Formel :

$$ZnO, C_4 H_3 O_5,$$

wie folgende Vergleichung der berechneten und gefundenen Zahlen zeigt :

		berechnet.		gefunden
4 Aeq.	Kohlenstoff	24	22,33	22,69
3 „	Wasserstoff	3	2,79	3,00
5 „	Sauerstoff	40	37,21	—
1 „	Zinkoxyd	40,5	37,67	37,64
1 „	glycols. Zinkoxyd	107,5	100,00.	

Die Krystalle verändern sich an trockner Luft nicht, bei 100° werden sie undurchsichtig, unter Verlust von Wasser.

I. 0,3484 Grm. lufttrockenes glycolsaures Zinkoxyd verloren bei 100° 0,051 Grm. Wasser.

II. 0,5178 Grm. desselben Salzes verloren bei 100° 0,0744 Grm. Wasser.

Dieser Wasserverlust entspricht 2 Aeq. Wasser :

	berechnet	gefunden I.	gefunden II.
$ZnO, C_4 H_3 O_5$	85,66	—	—
$2 HO$	14,34	14,64	14,37.

Das Zinksalz ist in Alkohol unlöslich, in kaltem Wasser löst es sich schwer, leichter in heifsem.

32,762 Grm. bei 20° C. gesättigter Lösung des Zinksalzes gaben 0,962 Grm. bei 100° getrockneten Rückstand.

100 Theile der Lösung enthalten also 2,94 Theile wasserfreies glycolsaures Zinkoxyd, oder 1 Theil Zinksalz löst sich in 33 Theilen Wasser auf.

Glycolsaures Silberoxyd.

Wir versuchten die Darstellung dieses Salzes durch Zersetzung des glycolsauren Baryts mit schwefelsaurem Silberoxyd. Beim Abdampfen der hierdurch erhaltenen Lösung fand aber eine Zersetzung statt, und es schieden sich schwarze Flocken ab. Selbst beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure im luftleeren Raum fand eine allmälige Schwärzung statt, und der hinterbleibende zähe Rückstand löste sich nicht mehr vollständig in Wasser auf. Ebenso wenig gelang es uns, aus der wässerigen Lösung auf Zusatz von Alkohol das glycolsaure Silberoxyd zu fällen, und selbst ein Zusatz von Aether verursachte keine Trübung; die durch Zersetzung des Barytsalzes erhaltene Lösung des Silbersalzes war vermuthlich zu verdünnt.

Die Glycolsäure $C_4 H_4 O_6$ besitzt, wie die vorher angeführten Versuche zeigen, die gröfste Aehnlichkeit mit der ihr homologen Milchsäure $C_6 H_6 O_6$; die Menge, welche durch die Formel $C_4 H_4 O_6$ dargestellt ist, neutralisirt 1 Aeq. Basis (nicht 2 Aeq., wie Laurent und Gerhardt ihrer Theorie nach annehmen). Wir müssen es aber dahin gestellt sein lassen, ob die Glycolsäure eine zweibasische Säure ist, in welchem Falle ihre Formel verdoppelt und $2 HO, C_8 H_6 O_{10}$ geschrieben werden müfste. Die Analyse des glycolsauren Zinkoxyds zeigt, dafs dasselbe entsprechend dem paramilchsauren Zinkoxyd (Milchsäure aus der Fleischflüssigkeit) 2 Aeq. Krystallwasser

enthält. Leider besafsen wir zu wenig Material, um die Verwandlungen dieser Säure weiter zu untersuchen. Es wäre insbesondere interessant gewesen, das Verhalten der Glycolsäure in der Wärme zu untersuchen, da vermuthlich dieselbe, ähnlich wie die Milchsäure, wasserfrei zu erhalten ist. Wenn wir die Milchsäure als eine gepaarte Verbindung von Ameisensäure mit dem Aldehyd der Essigsäure betrachten dürfen, so wäre die Glycolsäure eine entsprechende Verbindung mit dem Aldehyd der Ameisensäure :

$$\underbrace{C_6\,H_6\,O_6}_{\text{Milchsäure}} = \underbrace{C_2\,H_2\,O_4}_{\text{Ameisensäure}} + \underbrace{C_4\,H_4\,O_2}_{\text{Aldehyd.}}$$

$$\underbrace{C_4\,H_4\,O_6}_{\text{Glycolsäure}} = \underbrace{C_2\,H_2\,O_4}_{\text{Ameisensäure}} + \underbrace{C_2\,H_2\,O_2}_{\text{Formylaldehyd.}}$$

Wahrscheinlich wird der Formyl-Aldehyd bei der trocknen Destillation der Glycolsäure, oder bei der Behandlung derselben mit Oxydationsmitteln erhalten. Bei der Behandlung der Hippursäure mit Bleihyperoxyd entwickelt sich bekanntlich ein äufserst stechender Geruch, und Schwarz beobachtete, dafs das wässerige Destillat die Reaction der Aldehyde gegen Silberlösung zeigte. Es scheint uns sehr wahrscheinlich, dafs diese Erscheinungen durch den Aldehyd der Ameisensäure verursacht sind, welcher, weil er bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig ist, bis jetzt der Beobachtung entgangen ist.

Die Glycolsäure entsteht auch durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Glycocoll. Das Glycocoll wird schon in wässeriger Lösung durch salpetrige Säure unter Entwickelung von Stickstoff zersetzt. Dampft man die Lösung hierauf ein, so findet durch die aus der salpetrigen Säure entstandene Salpetersäure eine Oxydation der Glycolsäure statt und man erhält im Rückstand Krystalle von Oxalsäure. Schüttelt man dagegen die mit salpetriger Säure behandelte Glycocolllösung mit Aether, so entzieht dieser die Glycolsäure der wässerigen Lösung und

beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt die Glycolsäure in Gestalt einer syrupdicken Flüssigkeit, welche die Eigenschaften der aus der Benzoglycolsäure erhaltenen Säure zeigte. Da übrigens die Darstellung der Glycolsäure aus letzterer Säure einfacher ist, so haben wir es stets vorgezogen, sie auf diesem Wege darzustellen. Die Entstehung der Glycolsäure aus dem Glycocoll wird durch die Gleichung:

$$\underbrace{C_4\,H_5\,NO_4}_{\text{Glycocoll}} + NO_3 = \underbrace{C_4\,H_4\,O_6}_{\text{Glycolsäure}} + HO + 2\,N$$

dargestellt.

Man gelangt daher zu denselben Resultaten, wenn man die Hippursäure zuerst mit salpetriger Säure behandelt und die Benzoglycolsäure hierauf durch Kochen mit Säuren zerlegt, oder wenn man zuerst die Hippursäure in Benzoësäure und Glycocoll zerlegt, und letzteres hierauf mit salpetriger Säure behandelt.

Nach dem Vorhergehenden zerfällt also die Benzoglycolsäure leicht in Benzoësäure und Glycolsäure, und wir haben Gründe, zu glauben, dafs dieselbe aus diesen ihren Bestandtheilen wieder hergestellt werden kann, was nach folgender Gleichung vor sich gehen mufs:

$$\underbrace{C_{14}\,H_6\,O_4}_{\text{Benzoësäure}} + \underbrace{C_4\,H_4\,O_6}_{\text{Glycolsäure}} = \underbrace{C_{18}\,H_8\,O_8}_{\text{Benzoglycolsäure.}} + 2\,HO.$$

Mangel an Glycolsäure verhinderte den Versuch zur Bestätigung dieser Ansicht, aber wir haben denselben mit der mit ihr homologen Milchsäure gemacht. Wir erhitzten nämlich zu diesem Zwecke ein Gemenge von Milchsäure und Benzoësäure auf 160° und erhielten diese Temperatur, so lange noch eine Entwickelung von Wasserdampf sich beobachten liefs. Der Rückstand erstarrte beim Erkalten zu einer harzartigen Masse, welche in Wasser unter Zusatz von Kali gelöst wurde. Zu der warmen Lösung fügten wir so lange verdünnte Schwefelsäure, als beim Erkalten noch eine Krystallisation von Benzoësäure sich beob-

achten liefs, und bis die sich abscheidenden Krystalle eine andere Form zeigten. Bei diesem Puncte wurde die abgeschiedene Säure abfiltrirt und das Filtrat in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Es entstand ein [illegible] Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser zuerst schmolz, in vielem Wasser sich auflöste und beim Erkalten zum Theil in Tropfen, zum Theil in Krystallen sich ausschied. Diese Säure wurde in Aether gelöst und durch Verdunsten wieder krystallisirt erhalten; wir neutralisirten sie mit Ammoniak und fällten mit Silberlösung. Der Niederschlag wurde, ohne ihn umzukrystallisiren, analysirt.

0,508 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1878 Grm. Silber oder 39,7 pC. Silberoxyd.

Diefs kommt der Formel $AgO \cdot C_{20}\,H_9\,O_7$ sehr nahe, welche 38,5 pC. Silberoxyd verlangt.

Das benzoësaure Silberoxyd enthält über 50 pC. Silberoxyd und es war nach unserer flüchtigen Darstellung nicht zu vermeiden, dafs sich der neuen Säure etwas Benzoësäure beimengen mufste. Die Bildung dieser neuen Säure, welche wir *Benzomilchsäure* nennen wollen, erklärt sich leicht nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_{14}\,H_6\,O_4}_{\text{Benzoësäure}} + \underbrace{C_6\,H_6\,O_6}_{\text{Milchsäure}} = \underbrace{C_{20}\,H_{10}\,O_8}_{\text{Benzomilchsäure.}} + 2\,HO$$

Wir behalten uns weitere Angaben über diese Säure vor, und werden zugleich untersuchen, ob die Milchsäure mit anderen organischen Säuren entsprechende gepaarte Verbindungen bildet.

Ueber die Producte der trocknen Destillation thierischer Materien;

von *Th. Anderson.*

(Aus Edinb. Philos. Transactions, Vol. XX, part 2 mitgetheilt.)

Das Folgende enthält die Fortsetzung einer Untersuchung, deren erster Theil schon früher mitgetheilt wurde *).

Man wird sich erinnern, dafs ich in meiner früheren Arbeit über die Producte der trocknen Destillation thierischer Materien das *Picolin*, welches ich vorher aus Steinkohlentheer erhalten hatte, ebenfalls als eines derselben beschrieb; einem andern dieser Producte, einer organischen Base, gab ich den Namen des *Petinins*, und ich beschrieb damals die zur Darstellung dieser Substanzen, wie einiger anderen Basen, deren Existenz ich blofs mittheilte, ohne in die nähere Beschreibung derselben einzugehen, angewandte Methode ziemlich vollständig. Als ich die genauere Untersuchung dieser Basen begann, fand ich bald, dafs die Menge der mir zu Gebote stehenden Substanz viel zu gering war, als dafs ich zu ausführlichen und vollständigen Resultaten hätte gelangen können, obgleich ich zu ihrer Darstellung mehr als 300 Pfund des bei der Bereitung des schwarzen Elfenbeins gewonnenen sogenannten Knochenöls (Bone-oil) verwandt hatte. Ich sah mich daher genöthigt, die Darstellung der Basen aus einer ebenso grofsen Quantität Oel nach dem in dem ersten Theile beschriebenen langwierigen Processe und mit einem Zeitverluste von mehreren Monaten nochmals vorzunehmen, allein auch jetzt war die erhaltene Menge von Substanz noch unzureichend. Nachdem ich mich durch eine Reihe von Versuchen wenigstens mit der Natur und dem Verhalten der erwähnten

---

*) Diese Annalen LXX, 32.

Producte bekannt gemacht hatte, entschlofs ich mich zu einer abermaligen Darstellung neuer Mengen Substanz, wozu ich nun 250 Gallonen des rohen Knochenöls verwandte, deren Gewicht etwas mehr als eine Tonne betrug. Das Resultat dieser Darstellung fiel befriedigend aus, indem ich dadurch sowohl eine grofse Quantität von Material erhielt, als auch in den Stand gesetzt wurde, viele Substanzen, die zum Theil ein merkwürdiges Verhalten darboten, und welche bei Anwendung eines kleineren Mafsstabes meiner Beobachtung entgangen waren, zur Untersuchung zu erhalten.

Die Arbeit mit einer so grofsen Masse von Rohmaterial war, wie sich leicht denken läfst, mit einigen Abänderungen des in dem ersten Theile beschriebenen Processes verbunden, der für kleinere Quantitäten wohl passend, allein für so grofse zu langwierig war. Die vorläufige Rectification des Oeles, welche die Hülfsmittel eines Laboratoriums überstieg, wurde in einer Fabrik bewerkstelligt. Die ganze Masse des Oels wurde auf einmal in eine gufseiserne Retorte eingefüllt, die mit einem guten, durch einen reichlichen Strom eiskalten Wassers immer kühl erhaltenen Condensator versehen war. Es wurde bei einer sehr schwachen Hitze destillirt, und die ersten zwanzig Gallonen, welche übergingen, wurden für sich aufgefangen. Sie bestanden aus etwa gleichen Volumen eines sehr flüchtigen Oeles und Wasser, welches Schwefelammonium, cyanwasserstoffsaures und kohlensaures Ammoniak und eine kleine Menge sehr flüchtiger Basen gelöst enthielt. Das nach dieser ersten Portion übergehende Oel wurde in einer Reihe von Gefäfsen gesammelt, die nach ihrer Aufeinanderfolge numerirt wurden.

Für die weitere Behandlung des Oeles wurde ein ähnlicher Procefs, wie früher, eingehalten, mit dem Unterschiede, dafs die wässerige Flüssigkeit, welche früher zurückgestellt worden war, jetzt zur Gewinnung solcher Basen, die sie etwa neben dem Ammoniak darin gelöst enthalten mochte, verwandt wurde. Sie wurde

zu diesem Zwecke von dem Oel getrennt und es wurde nach und nach verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, wodurch Kohlensäure, Cyanwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoff unter heftigem Aufbrausen ausgetrieben wurden. Nachdem so viel Säure hinzugefügt war, dafs die Flüssigkeit stark sauer reagirte, gofs man sie in eine grofse kupferne Destillirblase und erhielt sie eine Zeit lang im Kochen, wobei das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit durch neues ersetzt wurde, um das ursprüngliche Volum einzuhalten. Nach hinreichend langem Kochen liefs man die Flüssigkeit erkalten und setzte einen Ueberschufs von gelöschtem Kalk zu. Jetzt wurde ein kupferner Helm auf die Blase gesetzt, die Ränder mit Thon überzogen, das Ganze mit einem Condensator verbunden und erhitzt. Das Destillat wurde in einer grofsen gläsernen Vorlage gesammelt, welche, um das Entweichen von Ammoniak und solcher flüchtigen Producte, die dasselbe etwa mit sich führen konnte, zu verhindern, durch ein zweimal gebogenes Rohr mit einem zweiten, mit Wasser gefüllten Gefäfse verbunden war, durch welches die gasförmigen Producte ihren Weg nehmen mufsten. Die übergehende Flüssigkeit war durch die Aufnahme kleiner Mengen Kupfer von dem Condensator blau gefärbt; sie besafs einen starken ammoniakalischen und fauligen Geruch, und wenn man sie auf die in dem ersten Theile beschriebene Weise mit Stücken von kaustischem Kali behandelte, so entwickelte sich unter Aufbrausen Ammoniak und es sammelte sich eine kleine Quantität sehr flüchtiger Basen von stechendem Geruch auf der Oberfläche der Kalilösung. Diese Basen wurden von der alkalischen Flüssigkeit getrennt, welche letztere, nebst der durch die Absorption der gasförmigen Producte in dem zweiten Gefäfse erhaltenen ammoniakalischen Lösung, aufbewahrt wurde.

Das Oel wurde in einer der bereits beschriebenen sehr ähnlichen Weise behandelt, und da ich nur die flüchtigeren Producte zu erhalten wünschte, so verwandte ich nur die erste

Hälfte des Oeles. Es wurde in etwa zur Hälfte gefüllten Gefäfsen mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt und dieses mehrere Tage hindurch häufig wiederholt; dann wurde Wasser zugesetzt und die Lösung der Basen von dem Oele getrennt. Dieser Lösung wurde nun ein Ueberschufs von Säure zugesetzt und die Flüssigkeit gekocht, um Runge's Pyrrol abzuscheiden, dessen im ersten Theile dieser Arbeit schon Erwähnung geschah. Als ich indessen bemerkte, dafs sich am Anfange des Kochens ein starker, stechender Geruch entwickelte, und da die Dämpfe die für das Pyrrol charakteristische Reaction in hohem Mafse darboten, so wurde der Helm aufgesetzt und ein Condensator angebracht, um einen Versuch zur Gewinnung dieser Substanz zu machen, welche bei den früheren Versuchen nicht geglückt war. Die übergehende Flüssigkeit führte eine kleine Quantität eines Oeles mit sich, welches im Augenblick der Destillation vollkommen farblos war, aber bald eine röthliche Schattirung annahm und im Verlauf einiger Tage fast schwarz wurde. Der gröfste Theil dieses Oeles ging mit der ersten Portion Wasser über, allein die letzten Spuren desselben hingen hartnäckig der sauren Flüssigkeit an und konnten nur durch sehr lange fortgesetztes Destilliren davon getrennt werden. Das auf diese Art erhaltene Destillat bestand einestheils aus einem in Säuren unlöslichen Oele, welches nur ein kleiner Rest des rohen, der Flüssigkeit mechanisch beigemischten Oeles zu sein schien, anderntheils aber aus einer Reihe von Basen mit höchst merkwürdigen Eigenschaften, welche augenscheinlich mit einander verwandt sind und die ich später unter dem einstweiligen Namen der *Pyrrolbasen* betrachten werde.

Nachdem diese Substanzen vollständig übergegangen waren, wurde die Flüssigkeit erkalten gelassen, und dann, nach Zusatz von ungelöschtem Kalk im Ueberschufs, die Destillation von neuem begonnen, um die an die Schwefelsäure gebundenen Basen zu erhalten. Die Trennung dieser Basen aus ihrer wässerigen

Lösung wurde ebenso, wie bei den früheren Darstellungen, durch Zusatz einer hinreichenden Menge von festem kaustischem Kali bewerkstelligt. Die kalihaltige Flüssigkeit hielt indessen noch eine gewisse Menge von Ammoniak einer anderen gasförmigen Base und der meisten flüchtigen Basen zurück, welche sich nur durch einen grofsen Ueberschufs von Kali abscheiden liefs. Zu diesem Ende wurde die Flüssigkeit in einem Glaskolben destillirt und das Product, zur Condensirung der gasförmigen Körper, in drei auf einander folgenden Vorlagen aufgefangen, von denen die erste durch Wasser, die zweite durch eine Kältemischung kühl erhalten wurde, während die dritte Salzsäure enthielt. Die erste Vorlage enthielt die Basen in einer kleinen Quantität Wasser gelöst, die zweite enthielt nur wenige Tropfen Flüssigkeit; allein die in der dritten enthaltene Salzsäure wurde während des Fortgangs der Destillation so schnell gesättigt, dafs sie mehrmals erneuert werden mufste.

Diese salzsaure Lösung enthielt neben einer sehr grofsen Menge von Salmiak eine geringe Menge einer andern Base, zu deren Darstellung die Flüssigkeit langsam abgedampft wurde, wobei man sie von Zeit zu Zeit erkalten liefs und die sich absetzenden Salmiakkrystalle vermittelst Pressen durch ein Seihtuch hinwegnahm. Nach der Hinwegnahme mehrerer Portionen von Krystallen blieb eine dunkelbraune Mutterlauge zurück, welche bei fortgesetztem Abdampfen auf dem Wasserbad nicht krystallisirte, die sich aber beim Kaltwerden in eine feste, aus langen blättrigen Krystallen bestehende Masse verwandelte, welche an feuchter Luft bald zerflossen. Diese Krystalle enthielten immer noch Spuren von Salmiak, von denen sie dadurch befreit wurden, dafs man sie auf dem Wasserbad zur vollkommenen Trockenheit abdampfte und nach Lösung in einer möglichst geringen Menge absoluten Alkohols in der Wärme sogleich filtrirte. Die filtrirte Flüssigkeit setzte beim Erkalten einige wenige tafelförmige Krystalle ab, die noch mit etwas Salmiak gemengt waren,

welcher durch nochmaliges Filtriren entfernt wurde. Das Filtrat wurde mit Thierkohle behandelt und weiter concentrirt worauf es beim Abkühlen fest wurde und eine Masse grofser blättriger Krystalle bildete.

Diese Krystalle bilden lange, durchsichtige und farblose Tafeln; sie sind ganz geruchlos und haben einen scharfen, bitteren Geschmack. In feuchter Luft zerfliefsen sie rasch. Setzt man zu einer concentrirten Lösung derselben Kali, so entsteht sogleich eine Entwicklung einer dem Ammoniak ähnlichen gasförmigen Base, die durch einen eigenthümlichen fauligen Geruch ausgezeichnet ist. Das Gas löst sich leicht in Wasser und bildet eine stark alkalische Lösung. Mit Quecksilberchlorid giebt diese Base einen schönen weifsen Niederschlag, der sich in heifsem Wasser oder Weingeist löst und beim Abkühlen in schönen silberfarbenen Tafeln wieder absetzt; ihre salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid ein lösliches Salz, welches aus seinen heifs gesättigten Lösungen in schönen goldgelben Schuppen krystallisirt. Dieses Salz wurde zur Feststellung der Constitution dieser Base bei 100° C. getrocknet und analysirt.

I. 6,885 Grs. des Platinsalzes gaben 1,243 Grs. CO_2 und 1,648 Grs. HO.

II. 6,189 Grs. des Platinsalzes gaben 2,565 Grs. Platin.

III. 11,531 Grs. einer andern Darstellung dieses Salzes gaben 4,764 Grs. Platin.

	berechnet		gefunden	
C_2	12	5,06	4,92	—
H_6	6	2,52	2,67	—
N	14	5,92	—	—
Cl_3	106,5	44,89	—	—
Pt	98,7	41,61	41,31	41,44
	237,2	100,00.		

Diese Zahlen entsprechen genau der Formel : C_2 H_5 N, H Cl, Pt Cl_2, und die Basis ist also Methylamin, mit welchem sie selbst und ihre Salze vollkommen übereinstimmen.

Die öligen Basen, welche vermittelst kaustischen Kalis aus ihrer wässerigen Lösung abgeschieden worden waren, wurden jetzt durch wiederholtes Zusetzen von festem Kali, so lange dasselbe noch feucht wurde, getrocknet. Das getrocknete Oel, welches sehr dunkel gefärbt war, wurde in eine grofse gläserne, mit einem Thermometer versehene Retorte gefüllt, deren Vorlage tubulirt war und zuerst mit einer, von einer Kältemischung umgebenen U förmigen Röhre und dann mit einem grofsen Gefäfse voll Wasser in Verbindung stand, welche dazu dienten, das Entweichen der gasförmigen Basen, die sich beim Erhitzen sogleich unter Aufbrausen entwickelten, zu verhindern. Gegen 65° C. begannen sich Tropfen in dem Halse der Retorte zu verdichten und es begann ein heftiges Aufwallen. Bei 100° C. wurde die Vorlage gewechselt und dieser Wechsel wurde für das von nun an übergehende Oel bei jeder Temperaturerhöhung um 5,5 Grade vorgenommen.

Die Menge der unter 100° übergehenden Basen war viel geringer, als ich vermuthet hatte, und verhältnifsmäfsig kleiner als ich sie vorher bei der Verarbeitung viel kleinerer Quantitäten erhalten hatte; ich wurde dadurch genöthigt, sehr vorsichtig voranzugehen, um bei der Reinigung Verluste zu vermeiden. Bei der zum Behufe der Reinigung vorgenommenen Destillation des unter 100° C. siedenden Productes waren die nach jeder Temperaturerhöhung um 2,8° (5° F.) gesammelten Portionen an Volum und in ihrem allgemeinen Verhalten fast gleich. Alle waren klare und durchsichtige Flüssigkeiten mit starkem Brechungsvermögen und mit scharfem, und besonders bei den in niedrigeren Temperaturen erhaltenen Mengen, dem des Ammoniaks sehr ähnlichen Geruche. Sie entwickelten starke Nebel,

wenn ein mit Salzsäure befeuchteter Glasstab in ihre Nähe gebracht wurde, und alle hatten starke basische Eigenschaften. Wasserfrei einer Kältemischung von Schnee und Salz ausgesetzt, blieben sie vollkommen flüssig, aber sobald eine kleine Menge Wasser zugesetzt wurde, entstanden schöne weifse Krystalle ihrer Hydrate. Ich versuchte durch mehrere aufeinander folgende Destillationen feste Siedepunkte zu erhalten, allein die mir zu Gebote stehende Quantität war für eine mit einem so grofsen Substanzverluste verbundene Operation zu gering und ich verwandelte daher diejenigen Portionen, von denen ich vermuthete, dafs sie mit bestimmten Basen correspondirten, in Platinsalze. Ich wählte hierzu zuerst die niederste Portion der ganzen Reihe, nämlich die, welche unter 65° siedete. Sie wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure gesättigt und im Wasserbade zur Trockne verdampft. Der sehr krystallinische Rückstand wurde in Wasser gelöst und mit einer Lösung von Platinchlorid vermischt, worauf sich ein gelbes krystallinisches Salz langsam absetzte, welches in Wasser selbst in der Kälte leicht löslich war und in gröfserer Menge in siedendem. Aus dieser Lösung erhielt ich beim Erkalten schöne goldfarbige Schuppen, welche sich dem Aussehen nach kaum von denen des Methylamins oder des Petinins unterschieden. Nachdem diese Krystalle abgesondert waren, wurde der Mutterlauge, die wegen der grofsen Löslichkeit des Salzes noch viel enthielt, eine Mischung aus Alkohol und Aether zugesetzt, worauf schnell kleine glänzende Schuppen durch die ganze Flüssigkeit entstanden. Die Analyse des bei 100° C. getrockneten Salzes gab folgende Resultate:

I. 6,970 Grs. des Platinsalzes gaben 3,392 Grs. CO_2 und 2,434 Grs. HO.

II. 6,475 Grs. des Platinsalzes gaben 2,422 Grs. Platin.

III. 8,257 Grs. des Platinsalzes gaben 3,047 Grs. Platin.

	berechnet		gefunden
C_6	36	13,57	13,27
H_{10}	10	3,77	3,88
N	14	5,27	—
Cl_3	106,5	40,18	—
Pt	98,7	37,21	37,56
	265,2	100,00.	

Diesen Zahlen entspricht die Formel: $C_6 H_9 N, HCl, PtCl_2$, welche die Zusammensetzung des Platinsalzes einer Base $C_6 H_9 N$ ausdrückt. Diese Base ist dieselbe, welche ich als ein Product der Einwirkung der Alkalien auf das Codeïn unter dem Namen des *Metacetamins* *) beschrieben habe, für welche ich indessen jetzt die Bezeichnung *Propylamin* vorschlagen möchte, um ihren Namen mit dem jetzt gewöhnlich für die ihr correspondirende Säure gebrauchten in Uebereinstimmung zu bringen. Unglücklicher Weise war die Quantität des erhaltenen Propylamins zu klein, um mir eine genauere Untersuchung der Base selbst oder ihrer Verbindungen zu gestatten. Das Propylamin ist eine vollkommen klare und farblose Flüssigkeit, von starkem, stechendem Geruch, der dem des Petinins ähnlich, allein dem des Ammoniaks etwas näher kommt. Wenn man einen in Salzsäure getauchten Stab in seine Nähe bringt, so entsteht eine starke weifse Wolke; mit concentrirten Säuren geht es unter starker Wärmeentwicklung Verbindungen ein. Seine Verbindung mit Salzsäure krystallisirt in grofsen Tafeln, die denen der entsprechenden Verbindungen des Methylamins und Petinins genau gleichen.

Die Entdeckung von Methylamin und Propylamin unter diesen Producten machte mich auf die wahrscheinliche Gegenwart von Aethylamin, dem zwischen diesen beiden stehenden Gliede derselben Reihe, aufmerksam; allein da ich keine besondern

*) Diese Annalen LXXVII, 377.

deren Vorsichtsmafsregeln zur Verdichtung der unter den aufeinanderfolgenden Rectificationen des rohen Oeles entweichenden flüchtigeren Producte angewandt hatte, so scheint fast die ganze Menge desselben verloren gegangen zu seyn. Als ich indessen die wenigen, bei der Rectification der unter 65° C. siedenden Portion zuerst übergegangenen Tropfen in Salzsäure aufsammelte und ein Platinsalz daraus darstellte, erhielt ich folgendes Resultat :

6,930 Grs. des Platinsalzes gaben 2,649 Grs. Platin.

Dieses entspricht einem Gehalt von 38,22 pC. Der Procentgehalt des Aethylaminsalzes ist 39,60, und das erhaltene Resultat, welches für das Propylaminsalz viel zu hoch ist, zeigt also, dafs ich eine Mischung dieser beiden Salze gehabt haben müsse, welche bei einer hinreichenden Menge von Substanz wohl in ihre Bestandtheile hätte getrennt werden können. Man sieht leicht, dafs ein solches Resultat im Allgemeinen nicht als ein Beweis für die Gegenwart von Aethylamin aufgeführt werden kann, allein unter den diesen Fall begleitenden besonderen Umständen, nämlich nach der Auffindung der in der Reihe nach beiden Seiten zunächst stehenden Glieder, kann dasselbe wohl auf die Gegenwart von Aethylamin schliefsen lassen.

Die Auffindung dieser Basen setzt uns in den Stand, die Constitution des Petinins auf einer hinreichend sicheren Grundlage festzustellen. In dem ersten Theile dieser Arbeit gab ich eine Analyse dieser Basis, welche mit der Formel $C_8 H_{10} N$ vollkommen stimmte und welche durch die Analyse des Platinsalzes bestätigt wurde. Es unterliegt indessen nun keinem Zweifel mehr, dafs das Petinin mit den eben beschriebenen Basen, denen es, wie ich gezeigt habe, zugesellt ist, auch eine ähnliche Constitution haben müsse, dafs daher seine wahre Formel $C_8 H_{11} N$ seyn mufs und dafs es nichts anders als die mit den beschriebenen Basen correspondirende Basis der Buttersäuregruppe, das Butylamin ist. Die in dem ersten Theile

gegebene Analyse des Platinsalzes stimmt ebensowohl mit dieser letzteren Formel überein, und obgleich die Analyse der Basis selbst von der des Salzes in einem gewissen Grade differirt, so ist doch auf diese weniger Gewicht zu legen, weil es bei Operationen in einem so kleinen Maſsstabe, wie der, nach dem ich damals nur arbeiten konnte, kaum möglich ist, die Basen einer zu ihrer vollkommenen Reindarstellung hinreichenden Anzahl von Destillationen zu unterwerfen.

Bis hierher wäre also die Existenz von Ammoniak und der vier ersten Glieder einer Reihe demselben homologer Basen dargethan. Ich habe allen Grund zu glauben, daſs diese Reihe nicht mit dem Petinin schliefse, denn die bei 93° siedende Portion liefert ein in schönen Schuppen krystallisirendes Platinsalz, welches alle Charactere der Salze der nämlichen Reihe besitzt und aller Wahrscheinlichkeit nach Valeramin enthält. Es ist nicht unwahrscheinlich, daſs sich auch das Caprylamin werde darstellen lassen, allein dieſs wird wohl das letzte Glied der Reihe seyn, denn bei einer Temperatur von 115° verändert sich der Character der Basen und wir gelangen zu einer vollkommen verschiedenen Reihe.

Bei der Trennung der über 115° siedenden Basen stieſs ich auf sehr groſse Schwierigkeiten. Nachdem ich verschiedene Methoden versucht hatte, indem ich sie in Salze verwandelte, oder der Kälte aussetzte, oder theilweise Sättigung versuchte, kurz jeden Weg, der einen wahrscheinlichen Erfolg darbot, eingeschlagen hatte, kam ich zuletzt wieder auf die Destillation, als die beste Methode der Trennung zurück. Doch auch bei diesem Proceſs sind die Schwierigkeiten noch groſs, und es gelang mir nie constante Siedepunkte zu erhalten, wie bei meinen früheren in kleinerem Maſsstabe ausgeführten Arbeiten. Ich unterwarf die ganze Menge der über 100° siedenden Oele einer systematischen fractionirten Destillation, indem jede Abtheilung für sich destillirt und die Vorlagen bei jeder Tem-

peraturerhöhung um 5°,5 (10° F.) gewechselt wurden. Bei den ersten Rectificationen umfafsten die einzelnen Abtheilungen eine grofse Anzahl von Temperaturgraden und zeigten wenig Neigung constante Siedepunkte anzunehmen, und selbst nach vierzehnmaliger Wiederholung der Destillationen waren die Anhaltspunkte hierzu noch sehr unbestimmt. Manchmal schien bei einer Destillation eine Portion voluminöser zu seyn, als die übrigen, allein dieser Unterschied verschwand wieder bei den folgenden Rectificationen. Zuletzt trat indessen eine gewisse Beständigkeit hervor, indem einige Portionen die Grenzen, zwischen denen ihre Siedetemperatur lag, bei auf einander folgenden Destillationen immer schärfer unterscheiden liefsen; es war aus dem ganzen Vorgang ersichtlich, dafs eine Trennung der verschiedenen Basen, obgleich mit ausnehmender Langsamkeit, statt habe, und auf diesem Punkt angelangt, versuchte ich durch die Analyse der Platinsalze der bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Portionen die Constitution der dieselben zusammensetzenden Basen festzustellen. Da ich schon aus meinen früheren Versuchen wufste, dafs die zwischen 132° und 138° siedende Portion aus Picolin bestand, so hatte ich hierin einen Anhaltspunkt zur Ermittlung der Temperaturen, bei welchen möglicher Weise Basen gefunden werden konnten, und es gelang mir so, die Existenz zweier Substanzen festzustellen, die mit dem Picolin in dieselbe homologe Reihe gehören.

Pyridin. Die erste dieser Basen, welche ich Pyridin nennen will, ist in der bei etwa 115° übergehenden Portion enthalten. Diese Portion besitzt einen dem des Picolins sehr ähnlichen, allein noch stärkeren und stechenderen Geruch. Sie ist vollkommen durchsichtig und farblos, und färbt sich in Berührung mit der Luft nicht. Sie ist in jedem Verhältnifs in Wasser und leicht in flüchtigen und nicht flüchtigen Oelen löslich. In concentrirten Säuren löst sie sich unter starker Wärmeentwicklung, und bildet sehr leicht lösliche Salze mit

denselben. Setzt man Platinchlorid zu der Lösung des salzsauren Salzes, so setzen sich allmälig abgeplattete Prismen eines Doppelsalzes ab, welche sich in siedendem Wasser ziemlich leicht, in Alkohol weniger und in Aether gar nicht lösen. Kocht man diese Krystalle etwas längere Zeit in Wasser, so scheinen sie unter Bildung eines in goldfarbigen Schuppen krystallisirenden Platinsalzes zersetzt zu werden. Es wurden zwei Analysen dieses Salzes gemacht, die eine mit der einfach aus der salzsauren Lösung gefällten Substanz, die andere mit derselben Substanz, nachdem sie in heifsem Wasser insoweit gelöst worden war, dafs noch ein ziemlich grofser Theil ungelöst zurück blieb. Für die zweite Analyse wurde das Salz mit noch ziemlich heifsem chromsaurem Bleioxyd gemischt, wobei sich sogleich ein starker Geruch nach der Basis entwickelte; dieser Umstand erklärt den aus der Analyse ersichtlichen Verlust an Kohlenstoff.

I. 8,234 Grs. des Platinsalzes gaben 6,486 Grs. CO_2 und 1,705 Grs. HO.

II. 5,396 Grs. des Platinsalzes gaben 4,015 Grs. CO_2 und 1,091 Grs. HO.

III. 8,138 Grs. des Platinsalzes gaben 2,792 Grs. Platin.

IV. 4,956 Grs. des Platinsalzes gaben 1,703 Grs. Platin.

	berechnet		gefunden	
C_{10}	60	21,03	21,48	20,29
H_6	6	2,10	2,30	2,24
N	14	4,93	—	—
Cl_3	106,5	37,34	—	—
Pt	98,7	34,60	34,30	34,56.

Diese Zahlen stimmen ziemlich genau mit der Formel: $C_{10}H_5N, HCl, PtCl_2$, und das Salz gehört folglich einer Base mit der Formel $C_{10}H_5N$ an, welche ein Glied der Picolinreihe bildet. Ich habe diese Basis noch nicht genauer untersucht, da die bei der Untersuchung der folgenden Basis beob-

achteten Erscheinungen hinlänglich zeigen, dafs bei aller Uebereinstimmung des Salzes mit der Theorie doch der Reindarstellung der Basis selbst viele Schwierigkeiten im Wege stehen.

Lutidin. In der bei etwa 154° siedenden Portion findet man eine Basis, welche genau die Zusammensetzung des Toluidins hat und welche ich mit dem Namen Lutidin bezeichnen will. Wenn bei der Destillation der gemischten Basen die Temperatur auf 152 bis 154° gestiegen ist, so erhält man bestimmtere Anzeigen eines constanten Siedpunktes, als bei irgend einer anderen Temperatur, indem sich die übergehende Basis durch hinreichend scharfe Charactere von den bei niedrigeren Temperaturen erhaltenen unterscheidet. Das Product ist jetzt viel weniger löslich in Wasser, und wenn man etwas davon zu einer kleinen Menge Wasser giefst, so schwimmt es auf der Oberfläche und löst sich beim Umschütteln nur langsam. Es besitzt die merkwürdige Eigenschaft, sich in gelinder Wärme sogleich aus seiner Lösung abzuscheiden, indem es die Oberfläche als eine ölige Schicht überzieht, welche sich beim Sinken der Temperatur sogleich wieder auflöst. Es hat einen weniger stechenden und mehr aromatischen Geruch, als das Picolin und besitzt mehr den Character eines Oeles. Es verbindet sich mit den Säuren und bildet sehr leicht lösliche Salze.

Es wurden verschiedene Portionen des bei etwa 154° siedenden Oeles analysirt.

I. 3,840 Grs. der zwischen 154° und 157° siedenden Portion gaben 11,007 Grs. CO_2 und 3,060 Grs. HO.

II. 4,012 Grs. der zwischen 157° und 160° siedenden Portion gaben 11,516 Grs. CO_2 und 3,160 Grs. HO.

III. 4,319 Grs. der zwischen 158° und 160° siedenden Portion gaben 12,430 Grs. CO_2 und 3,576 Grs. HO.

IV. 4,430 Grs. der zwischen 160° und 162° siedenden Portion gaben 12,812 Grs. CO_2 und 3,405 Grs. HO.

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	78,17	78,28	78,48	78,87
Wasserstoff	8,85	8,75	9,10	8,54
Stickstoff	12,98	12,97	12,42	12,59.

Die Zahlen stimmen genau mit der Formel C_{14} H_9 N :

	berechnet		gefunden im Mittel
C_{14}	84	78,50	78,45
H_9	9	8,41	8,81
N	14	13,09	12,54
	107	100,00	100,00.

Ungeachtet der genauen Uebereinstimmung dieser Resultate ergab sich bei einer weiteren Untersuchung, dafs einige Portionen, besonders die von niedrigeren Siedepunkten, bemerkliche Quantitäten von Picolin enthielten, dessen Gegenwart durch die Analyse der Platinsalze erwiesen wurde. Wenn man z. B. einen Theil einer dieser Portionen mit verdünnter Salzsäure sättigte und dann Platinchlorid zusetzte, so erhielt man nach und nach schöne prismatische Krystalle, welche, wie aus zahlreichen Versuchen hervorging, etwa 32,8 pC. Platin enthielten; dieses ist aber genau der Gehalt des Picolinsalzes, für welches die Theorie 32,92 pC. Platin verlangt. Beim Abdampfen der Mutterlauge wurden Krystalle abgesetzt, deren Platingehalt von 32,5 bis 32,0 pC. wechselte und welche offenbar Mischungen des Picolinsalzes und des Lutidinsalzes waren. Wenn jetzt die letzte Mutterlauge bis auf ein kleines Volum eingedampft war und man setzte Alkohol und Aether zu, so erhielt man ein von dem Picolinsalz vollkommen verschiedenes Salz, welches in abgeplatteten Tafeln krystallisirte und die Constitution des Lutidinsalzes hatte.

Dieses Platinsalz krystallisirt aus seinen Lösungen in manchmal scharf begrenzten, bisweilen aber auch unregelmäfsigen und durcheinander gewachsenen quadratischen Tafeln. Es löst sich sehr leicht in kaltem, und in noch gröfserer Menge in sieden-

dem Wasser und scheint auch in einem Ueberschuſs von Salzsäure sehr leicht löslich zu seyn. Zahlreiche Analysen dieses Salzes führten zu folgenden Resultaten:

1) Analyse des aus dem Oele, welches bei der siebenten Rectification zwischen 157 und 163° überdestillirte, dargestellten Platinsalzes.

I. 6,377 Grs. des Platinsalzes gaben 6,187 Grs. CO_2 und 1,915 Grs. HO.

II. 6,810 Grs. des Platinsalzes gaben 2,146 Grs. Platin.

III. 6,476 „ „ „ „ 2,051 „ „

2) Analyse des Salzes aus dem bei der vierzehnten Rectification zwischen 146 und 149° übergehenden Oele. Das Platinsalz des Picolins wurde durch Krystallisation getrennt und das zur Analyse verwendete mit Alkohol und Aether gefällt.

IV. 7,906 Grs. des Salzes gaben 2,491 Grs. Platin.

V. 7,835 Grs. des umkrystallisirten Salzes gaben 2,470 Grs. Platin.

3) Salz einer andern Darstellung aus derselben Portion Oel.

VI. 7,330 Grs. des Platinsalzes gaben 7,070 Grs. CO_2 und 2,090 Grs. HO.

VII. 6,830 Grs. des Platinsalzes gaben 2,155 Grs. Platin.

4) Salz aus dem zwischen 149 und 152° übergehenden Oele der dreizehnten Rectification.

VIII. 7,401 Grs. gaben 2,328 Grs. Platin.

5) Salz aus dem zwischen 163 und 168° übergehenden Oele der siebenten Rectification.

IX. 7,194 Grs. gaben 2,256 Grs. Platin.

	1.			2.		3.	4.	5.
Kohlenstoff	26,41	—	—	—	26,30	—	—
Wasserstoff	3,33	—	—	—	3,16	—	—
Platin	31,51	31,67	31,50	31,52	31,55	31,45	31,35.

Diese Resultate stimmen genau mit der Formel

$$C_{14}\ H_{9}\ N,\ H\ Cl,\ Pt\ Cl_{2}.$$

	berechnet		gefunden im Mittel
C_{14}	84	26,81	26,35
H_{10}	10	3,19	3,23
N	14	4,49	—
Cl_{3}	106,5	34,00	—
Pt	98,7	31,51	31,50
	313,2	100,00.	

Man sieht aus diesen Resultaten, dafs das analysirte Salz ein Salz der Base ist, deren Analyse wir oben gegeben haben; auf der andern Seite geht aus der Gegenwart kleiner Quantitäten von Picolin hervor, dafs die Base selbst, ungeachtet der genauen Annäherung der gefundenen Zusammensetzung an die berechnete, nicht vollkommen rein erhalten wurde. Es ergab sich überhaupt während des ganzen Laufs der Untersuchung die auffallende Thatsache, dafs bei der Analyse einer dem Siedepunkt einer bestimmten Base entsprechenden Portion immer ziemlich genaue Resultate erhalten wurden, obgleich die analysirte Substanz von dem Zustande der Reinheit weit entfernt war. Ich fand zum Beispiel in dem ersten Theile dieser Untersuchung, dafs die zwischen 132° und 138° übergehende Portion nach ein- oder zweimaliger Rectification genau dieselben Resultate gab, wie das reine Picolin, obgleich bei späteren Rectificationen die Flüssigkeit schon bei 127° zu sieden anfing und bei 149° immer noch eine geringe Menge in der Retorte zurückblieb. Man sieht indessen leicht ein, dafs dieses nicht anders sein kann, wenn wir, wie in unserem Falle, ein Gemenge aus einer Reihe ähnlich constituirter Basen vor uns haben, in welcher der Procentgehalt an Kohlenstoff mit dem Siedepunkt wächst, so dafs der Ueberschufs von Kohlenstoff in den weniger flüchtigen Basen den Mangel desselben in den flüchtigeren ausgleicht. So enthält das Lutidin 78,5 pC., das Pyridin nur 75,9 pC. Kohlenstoff, und

indem jede folgende Rectification gleiche Quantitäten der mehr und der weniger flüchtigen Substanz, deren Siedepunkte von dem des zwischen ihnen liegenden Gliedes der Reihe gleich weit entfernt liegen, wegnimmt, mufs immer eine Substanz zurückbleiben, in welcher die Menge der beiden, sie verunreinigenden Stoffe gerade hinreicht, um den von jeder einzelnen für sich verursachten Fehler auszugleichen.

Lutidin-Quecksilberchlorid. Diese Verbindung, die schwach löslich und krystallisirbar ist, schien mir anfangs für die Reindarstellung der Base selbst benutzt werden zu können. Diesen Gedanken gab ich indessen bald auf, als ich fand, dafs es unmöglich war, bei wiederholter Darstellung derselben immer die nämliche Substanz zu erhalten, da jede Base, wie das Anilin, verschiedene Verbindungen mit dem Quecksilberchlorid eingehen zu können scheint. Giefst man eine alkoholische Lösung von Quecksilberchlorid zu einer alkoholischen Lösung von Lutidin, so fällt, wenn die Lösungen nicht sehr verdünnt genommen werden, sogleich ein dicker weifser Niederschlag; in dem letzteren Falle werden Gruppen strahlenförmiger Krystalle allmälig abgesetzt. Dieses Salz löst sich unter theilweiser Zersetzung in siedendem Wasser; in Weingeist ist es löslicher und wird beim Erkalten unverändert wieder daraus abgesetzt. Die folgende Analyse stimmt genau mit der Formel $2 HgCl + C_{14}H_9N$.

I. 7,850 Grs. des Salzes gaben, im leeren Raume getrocknet, 6,373 Grs. CO_2 und 1,905 Grs. HO.

II. 3,112 Grs. gaben 2,32 Grs. Chlorsilber.

III. 7,684 Grs. gaben 4,090 Grs. Quecksilber.

	berechnet		gefunden
C_{14}	84	22,05	22,14
H_9	9	2,36	2,69
N	14	3,69	—
Cl_2	71	18,64	18,43
Hg_2	202	53,26	53,22
	380	100,00.	

Bei einer anderen Gelegenheit entsprachen die Resultate der Analyse genauer der Formel 3 Hg Cl + C_{14} H_9 N, und es wurden auch zwischen beiden liegende Resultate erhalten; allein da diese verschiedenen Verbindungen zur Reinigung der Basis nicht dienlich erschienen, so verfolgte ich den Gegenstand nicht weiter. Ich versuchte die Trennung des Lutidins von den übrigen Basen auch durch die Bildung von anderen Salzen, allein ich fand keine, die meinem Zwecke entsprachen, da alle sehr leicht löslich waren. Die einzige Ausnahme hiervon machte das Salz der Kohlenstickstoffsäure, welches in schönen, langen gelben Nadeln krystallisirt, allein diese Eigenschaft besitzen leider auch die Salze dieser Säure mit allen übrigen Basen.

Aus allen bisherigen Versuchen geht die Existenz zweier Basen, des Pyridins und des Lutidins, hervor, obgleich es bis jetzt nicht gelungen ist, diese Basen selbst in genügender Reinheit darzustellen. Ich glaube übrigens, dafs die Platinsalze, wegen ihrer gröfseren Beständigkeit und der Leichtigkeit und Regelmäfsigkeit, mit welcher sie krystallisiren, die Mittel zur Reinigung derselben in die Hand geben werden, allein ich wurde bis jetzt durch die aufserordentliche Menge von Platin, welche dazu erforderlich seyn würde, abgehalten, diese Methode in gröfserem Mafsstabe zu versuchen.

Es scheint hiernach, als wenn das Dippel'sche Oel zwei Reihen von Basen enthalte, von denen die einen dem Ammoniak homolog sind, während die anderen diesem Oel eigenthümlich und unter sich homolog sind. Letztere sind merkwürdig durch ihre Isomerie mit der Reihe, von welcher das Anilin den Typus bildet. Wir haben nämlich:

Pyridin C_{10} H_5 N,
Picolin C_{12} H_7 N Anilin,
Lutidin C_{14} H_9 N Toluidin,

und es ist wahrscheinlich, dafs die in dem Dippel'schen Oele vorkommende Reihe hiermit nicht geschlossen ist, da ich ge-

funden habe, dafs die Basen mit höheren Siedepunkten in ihren Platinsalzen eine constante Abnahme des Procentgehaltes an Platin bemerken lassen. Es ist bei dem gegenwärtigen Stande der Untersuchung nicht möglich, sich eine Ansicht über die Constitution und die Beziehungen dieser letztern *isohömologen* Reihen zu einander zu bilden; die zunächst liegende Erklärung würde vielleicht die seyn, dafs man annehmen könnte, die neuen Basen seyen Imid- oder Nitrilbasen, wodurch der Unterschied derselben von denen der Anilinreihe, welche wir als Amidbasen kennen, verständlich würde. Sollten sie zu einer von diesen Reihen gehören, so unterscheiden sie sich jedenfalls wesentlich von den bis jetzt dargestellten, welche ausnehmend unbeständig sind und durch sehr schwache Verwandtschaften zersetzt werden, während das Picolin und die ihm verwandten Basen im Gegentheil sehr beständig sind und selbst der Einwirkung der Salpetersäure widerstehen. Ich will übrigens in die Discussion dieser Punkte jetzt nicht eingehen, sondern dieselbe einem späteren Theile dieser Arbeit vorbehalten.

Pyrrolbasen. Ich habe bereits am Anfange dieser Abhandlung einer Reihe von Basen Erwähnung gethan, welche von der sauren Flüssigkeit, die die übrigen gebunden hält, durch Destillation entfernt werden können, und denen ich vorläufig den Namen der Pyrrolbasen gegeben habe. Sie werden in der Form eines, im Augenblicke der Destillation farblosen und durchsichtigen Oeles erhalten, welches aber schnell, zuerst eine röthliche, dann eine rothbraune und zuletzt eine fast schwarze Farbe annimmt, und ihre Mischung giebt mit Salzsäure und einem Fichtenspan die purpurrothe Farbe, welche Runge als die charakteristische Reaction des Pyrrols beschreibt. Ich glaubte in der That diese Substanz, welche mir bei meinen früheren Versuchen entgangen war, endlich erhalten zu haben, allein ich fand bald, dafs ich nur eine Mischung verschiedener anderer Basen vor mir hatte. Bei der Destillation mit eingesenktem Thermometer

begann die Masse bei 100° zu sieden und die Temperatur stieg allmälig über 188°. Während der Dauer der Destillation wurden jedesmal, nachdem die Temperatur um 5,5° gestiegen war, ziemlich grofse Portionen weggenommen, von denen die zwischen 138 und 154° die übrigen entschieden an Volum übertrafen. Alle diese Oele waren Basen mit einem eigenthümlichen und widrigen Geruch, welcher mit dem der in die Picolinreihe gehörigen Basen nichts gemein hatte und auch unangenehmer war. Sie färbten sich alle beim Stehen, obwohl langsamer als das rohe Oel. Alle diese Substanzen lösen sich leicht in kleinen Quantitäten von Salzsäure und geben mit Platinchlorid einen Niederschlag, der anfangs gelb ist, sich aber rasch in eine schwarze Masse verwandelt. In einem Ueberschufs von Säure gelöst und damit erhitzt zeigen sie eine merkwürdige Reaction; es erscheinen nämlich bei einer gewissen Temperatur rothe Flocken in der Lösung, die so zahlreich und voluminös sind, dafs man das Gefäfs umkehren kann, ohne dafs etwas herausfliefst. Dieselbe Veränderung findet, obwohl langsamer, in der Kälte Statt, und die abgeschiedene Substanz besitzt dann eine blasse Orangefarbe, die beim Stehen an der Luft oder beim Kochen dunkler wird. Auf dem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet, bildet diese Substanz eine rothbraune, sehr leichte und poröse Masse. Sie ist unlöslich in Wasser, Säuren oder Alkalien, aber löslich in Alkohol, und die Lösung hinterläfst beim Verdampfen einen dunkeln harzigen Rückstand. Unterwirft man sie der trocknen Destillation, so bleibt eine voluminöse Kohle zurück, während ein äufserst widriges Oel übergeht.

Das saure Filtrat dieser Substanz entwickelt bei dem Uebersättigen mit einem Alkali den Geruch der Picolinbasen.

Hieraus scheint hervorzugehen, dafs diese Pyrrolbasen aus einer Paarung der Basen der Picolinreihe mit einem Stoffe entstehen, welcher die erwähnte rothe Substanz liefert. Ich habe die Untersuchung dieser Basen bis jetzt noch nicht weiter fort-

gesetzt, werde aber das Resultat derselben in einer späteren Abhandlung mittheilen.

Die nicht basischen Bestandtheile des Knochenöls. Mit der Untersuchung dieses Theiles der bei der Destillation des Knochenöls gewonnenen Producte habe ich mich bis jetzt noch nicht ausführlicher beschäftigt. Ich fand indessen, dafs der flüchtigste Theil des Oeles, wenn er nach Abscheidung der Basen wiederholt rectificirt wird, einen weniger unangenehmen Geruch annimmt und zuletzt eine Substanz liefert, die bei der Behandlung mit Salpetersäure und dann mit Schwefelammonium, die Reaction des Anilins giebt, was auf die Gegenwart von Benzin in dem Oele hindeutet. Es wird daher wahrscheinlich, dafs diese Reihe homologer Kohlenwasserstoffe einen Bestandtheil des Oeles ausmache; allein können sie das Oel nicht bilden, da ich fand, dafs bei längerem Kochen desselben mit Kali eine Ammoniakentwicklung, und wenn man die kalihaltige Lösung mit Schwefelsäure übersättigt, ein Geruch nach Buttersäure oder irgend einer andern fetten Säure auftritt. Es läfst sich hieraus der Schlufs ziehen, dafs das Oel auch die Nitrile dieser Säuren enthalten müsse.

Ueber einige Salze und Zersetzungsproducte der Komensäure;

von *Henry How*.

Assistenten am Laboratorium des Dr. Anderson in Edinburgh.

(Aus Edinb. Phil. Trans., Vol. XX, part 2 mitgetheilt.)

Unsere Kenntnifs der organischen Säuren hat mit der Kenntnifs anderer Theile der organischen Chemie in den letzten Jahren kaum gleichen Schritt halten können. Die Entwicklung

eines jeden ihrer verschiedenen Zweige war gewissermafsen eine periodische, indem jeder die Forscher, die sich mit ihm beschäftigten, so sehr in Anspruch nahm, dafs alle anderen zur Zeit ausgeschlossen wurden, bis wieder neue Versuche die Aufmerksamkeit auf dieselben lenkten.

In der neueren Zeit war die Untersuchung der natürlichen und künstlichen organischen Basen fast das ausschliefsliche Feld der Forschung, obgleich einige Arbeiten auch unsere Kenntnisse über diejenige Klasse der organischen Säuren, welche unter der allgemeinen Formel $C_n H_n O_4$ begriffen werden, bedeutend erweitert haben. Mit Ausnahme dieser einen Abtheilung bleibt die Geschichte der organischen Säuren sehr unvollkommen, und in vielen Fällen haben wir nur einen dürftigen Blick über wenige ihrer Salze. In hohem Grade findet sich diese Mangelhaftigkeit bei den mehrbasischen Säuren, und es schien mir daher zweckmäfsig, durch die Untersuchung der *Komensäure*, welche den Gegenstand der gegenwärtigen Abhandlung bildet, zur genaueren Erforschung dieser wichtigen Klasse von Körpern beizutragen.

Obgleich die Komensäure keineswegs zu den am wenigsten untersuchten Säuren ihrer Art gehört, so finden sich doch einige Lücken in ihrer Geschichte, welche die Untersuchung wünschenswerth machten. Ich richtete meine Aufmerksamkeit auf diejenigen Salze derselben, welche bis jetzt noch nicht beschrieben oder nur unvollkommen untersucht sind, und zwar weniger defshalb, weil diese ein besonderes Interesse darboten, als weil ich dadurch Vergleichungspunkte für Säuren, welche im Laufe der Untersuchung erhalten werden konnten, zu gewinnen hoffte. Ich machte meine Versuche in dem Laboratorium des Dr. T. Anderson.

Die Komensäure wurde von Robiquet *) entdeckt, welcher

*) Diese Annalen V, 95 ff.

bei dem Kochen der Meconsäure mit Wasser eine Zerlegung derselben beobachtete, indem Kohlensäure wegging und eine Substanz erhalten wurde, welche er, um ihre Isomerie mit dem ursprünglichen Körper anzudeuten, Parameconsäure nannte. Liebig *) schlug, mit Bezugnahme auf eine Verschiedenheit in der Zusammensetzung der neuen Substanz, welcher er nach einer Analyse der Säure selbst und eines Silbersalzes derselben die Formel $C_{12} H_4 O_{10}$ beilegte, einstweilen den Namen Metameconsäure für dieselbe vor. In einer späteren Abhandlung **) zeigte er ihre zweibasische Natur und erörterte, indem er sie jetzt Komensäure nannte, ihre Beziehungen zur Meconsäure und der Pyromeconsäure, einem Product der trocknen Destillation der beiden erstgenannten Körper. Zuletzt behandelte Stenhouse ***) diesen Gegenstand, und ich werde Gelegenheit haben, auf einige Details seiner Arbeit einzugehen.

Zur Darstellung der Komensäure bediente ich mich der von Gregory modificirten Methode Robiquet's, welche darin besteht, dafs man rohen meconsauren Kalk (oder noch besser das aus diesem Körper durch Behandlung mit kochendem Wasser und Salzsäure erhaltene saure Salz) mit soviel einer ziemlich concentrirten Salzsäure kocht, als zu seiner Lösung hinreichend ist. Zur Reinigung der Säure, welche sich in der Form von sehr dunkel gefärbten harten krystallinischen Körnern absetzt, empfiehlt Stenhouse die Auflösung derselben in einem geringen Ueberschufs von kaustischem Kali oder Natron und Umkrystallisiren des aus der kochenden Lösung sich absetzenden Salzes. Ich zog es hierbei vor, statt des Kalis oder Natrons Ammoniak anzuwenden, da das Ammoniaksalz bei Beobachtung

*) Diese Annalen VII, 237.

**) Ebendaselbst XXVI, 148.

***) Ebendas. XLIX, 18.

gewisser Vorsichtsmafsregeln ebenso leicht farblos erhalten werden kann, wie das Kalisalz, und aufserdem in kaltem Wasser viel weniger löslich ist, als das Natronsalz; zugleich eignen sich die Mutterlaugen sehr gut zur Untersuchung der Einwirkung verschiedener chemischen Agentien auf die Säure. Ich verfuhr in der Weise, dafs ich die dunkel gefärbten Körner unter allmäligem Zusetzen von kaustischem Ammoniak so lange in Wasser kochte, bis alles gelöst war, und die Flüssigkeit dann sogleich filtrirte. Man mufs einen Ueberschufs von Ammoniak und zu langes Kochen vermeiden, weil sonst eine merkwürdige Zersetzung eintritt, die mit der reichlichen Bildung einer färbenden Materie verbunden ist, auf welche ich später zurückkommen werde.

Das auf diesem Wege dargestellte Ammoniaksalz setzt sich, wenn man die Lösung ruhig stehen läfst, aus der schwarzen Flüssigkeit in gelben harten Krystallen ab; wird sie umgeschüttelt, so erhält man das Salz in der Form von weichen seidenartigen Prismen und es läfst sich dann weniger leicht durch Waschen von der gefärbten Mutterlauge befreien. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser erhält man das Salz in schönen strahlenförmigen vierseitigen Prismen von blendend weifser Farbe.

Aus den Lösungen dieses Salzes, welche, selbst wenn sie ganz rein sind, einen schwachen Stich in's Strohgelbe haben, fällt auf Zusatz von concentrirter Salzsäure die Komensäure in der Form eines schweren, weifsen, krystallinischen Pulvers nieder, welches an den Wänden des Gefäfses anhängt. Löst man dasselbe in siedendem Wasser, worin es nicht sehr löslich ist, auf, so setzt es sich aus der gesättigten Lösung in der Gestalt von beinahe farblosen Körnern und Krusten ab; beim Erkalten bilden sich dann Gruppen von kurzen prismatischen, oder manchmal blättrigen Krystallen, die immer eine charakteristische schwach gelblichrothe Färbung besitzen.

Die allgemeinen chemischen und physikalischen Eigenschaften der Komensäure sind bereits von Andern so gut beschrieben, dafs eine besondere Aufführung derselben hier nicht mehr nöthig ist, und ich gehe daher sogleich zu der genaueren Beschreibung der von mir untersuchten Salze über.

Doppelt-komensaures Ammoniak. Dieses Salz wurde bereits von Stenhouse dargestellt und analysirt; er erhielt es, indem er die Säure in einem geringen Ueberschufs von Ammoniak löste und die Lösung dann im leeren Raume über Schwefelsäure concentrirte. Er beschreibt es als zum Theil amorph, zum Theil krystallinisch, und fand, dafs es, bei 100° getrocknet, zwei Aequivalente Wasser verlor. Stellt man es auf die oben angegebene Weise dar, so erscheint es in der Form von quadratischen prismatischen Krystallen von weifser Farbe, die sehr starken Glanz besitzen und in Masse einen schönen Anblick gewähren. In siedendem Wasser ist es leicht, in Alkohol schwach löslich. Es reagirt stark sauer und schlägt sich selbst aus einer Lösung der Säure in einem Ueberschufs von heifsem kaustischem Ammoniak nieder, wenn das Kochen nicht fortgesetzt wird. Das Salz hat die Formel

$$NH_4 O, HO, C_{12} H_2 O_8 + 2 aq.,$$

worin meine Analysen mit denen von Stenhouse übereinstimmen; setzt man indessen einer kalt gesättigten alkalischen Lösung der Komensäure in Ammoniak starken Alkohol zu, so erhält man ein Salz, welches ein Atom Wasser mehr enthält, in der Form von strahlenförmigen Prismen.

5,193 Grs. des an der Luft getrockneten Salzes verloren ei 100° C. 0,713 Grs. Wasser.

Hiernach enthalten 100 Theile des Salzes 13,73 Theile Wasser; die Formel

$$NH_4 O, HO, C_{12} H_2 O_8 + 3 aq.$$

verlangt 13,50.

Das doppelt-komensaure Ammoniak erträgt trocken eine

Temperatur von 177°, ohne eine Zersetzung oder Gewichtsverlust zu erleiden. Erhitzt man es in einer geschlossenen Röhre auf 199°, so wird es schwarz und schmilzt, wobei eine saure Substanz gebildet wird, deren genauere Beschreibung ich weiter unten geben werde.

Doppelt-komensaures Kali. Mit einem geringen Ueberschufs von kaustischem Kali gekocht, löst sich die Komensäure leicht und beim Erkalten der Lösung setzt sich ein Salz ab, welches mit kaltem Wasser ausgewaschen und dann aus seiner Lösung in siedendem Wasser umkrystallisirt, in Gruppen von kurzen, quadratischen, prismatischen Nadeln erscheint. Es ist nicht leicht, dieselben vollkommen farblos zu erhalten. Sie reagiren stark sauer und bestehen aus wasserfreiem, doppelt-komensaurem Kali. Das Kali wurde durch Glühen mit einigen Tropfen starker Schwefelsäure bestimmt.

6,250 Grs. des lufttrocknen Salzes gaben 8,497 Grs. Kohlensäure und 0,987 Grs. Wasser.

5,291 Grs. gaben 2,335 Grs. schwefelsaures Kali.

Die Zusammensetzung wäre demnach:

	berechnet		gefunden
C_{12}	72	37,07	37,07
H_3	3	1,54	1,75
O_9	72	37,09	—
KO	47,2	24,30	23,88
	194,2	100,00	

entsprechend der Formel: $KO, HO, C_{12}H_2O_8$.

Doppelt-komensaures Natron. Kocht man Komensäure in einer ziemlich starken Auflösung von kaustischem Natron, so erhält man eine Lösung, welche beim Erkalten Krystalle bildet, die theils in warzenförmigen Massen, theils als durchsichtige Prismen von der Länge eines halben Zolls erscheinen. Wenn man diese Krystalle, nachdem man sie zuerst mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen hat, in siedendem Wasser löst, so er-

hält man beim Erkalten der Lösung, selbst nach mehreren Stunden, keine Krystallisation; erst nachdem man die Flüssigkeit bis auf zwei Drittheile ihres Volums abgedampft hat, erscheinen Gruppen von warzenförmigen Krystallen, die sich vergrößert als vierseitige Prismen darstellen. Man sieht hieraus, dafs dieses Salz bei weitem löslicher ist, als das Kali- und Ammoniaksalz, und dafs es sich daher nicht mit Vortheil zur Darstellung der Komensäure eignet. Das Salz reagirt sauer und ist wasserfrei. Das Natron wurde für die Analyse durch einfaches Glühen als kohlensaures Natron bestimmt.

6,000 Grs. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 1,753 Grs. kohlensaures Natron.

Der hieraus gefundene Gehalt an Natron beträgt 17,09 pC.; die Formel:

$$NaO, HO, C_{12} H_2 O_8$$

verlangt 17,41 pC.

Die neutralen Salze der Komensäure mit den fixen Alkalien oder mit Ammoniak, lassen sich, wie aus den bis hierher angegebenen Versuchen hervorgeht, in trocknem Zustande nicht darstellen; mit den alkalischen Erden lassen sich diese Salze indessen erhalten, wie in dem folgenden gezeigt werden wird.

Verbindungen des Kalks mit Komensäure. Wenn man feingepulverte Komensäure in Wasser mit einem Ueberschufs von kohlensaurem Kalke vermischt, so wird der letztere in der Kälte unter Aufbrausen zersetzt. Wird die Flüssigkeit dann eine Zeit lang gekocht und nach dem Abfiltriren stehen gelassen, so zeigen sich nur wenige rhombische Krystalle; der gröfste Theil der Säure bleibt an Kalk gebunden und mit dem Ueberschufs des kohlensauren Kalkes vermischt, auf dem Filter zurück. Die Krystalle, die in sehr geringer Menge gebildet wurden, gehörten ohne Zweifel dem sauren Salze an, welches ich leichter auf folgendem Wege erhielt.

Doppelt-komensaurer Kalk. Setzt man eine kalt gesättigte wässerige Lösung von doppelt-komensaurem Ammoniak zu einer Lösung von Chlorcalcium, so sieht man bald, wie sich glänzende Krystalle abzusetzen anfangen, die allmälig an Menge zunehmen. Sie bestehen aus, wenn auch kleinen, doch vollkommen ausgebildeten durchsichtigen Rhomben; sie lösen sich leicht in siedendem Wasser und setzen sich beim Erkalten in gröfseren Dimensionen wieder ab. Zur Analyse wurde das Salz bei 121° getrocknet, da das Krystallwasser bei 100° nicht, oder doch erst nach sehr langer Zeit, vollständig ausgetrieben werden konnte. Da sich das Salz beim Glühen für sich stark aufblähte, so wurde der Kalk durch Glühen mit einigen Tropfen Schwefelsäure als schwefelsaurer Kalk bestimmt.

4,512 Grs. gaben 6,755 Grs. Kohlensäure und 0,788 Grs. Wasser.

6,475 Grs. gaben 2,520 Grs. schwefelsauren Kalk.

	berechnet		gefunden
C_{12}	72	40,14	40,83
H_3	3	1,71	1,94
O_9	72	41,15	—
CaO	28	16,00	16,02
	175	100,00.	

Dieser Analyse des bei 121° getrockneten Salzes entspricht die Formel :

$$CaO, HO, C_{12} H_2 O_8.$$

Zur Bestimmung des Krystallwassers dienten folgende Versuche :

I. 7,177 Grs. des lufttrocknen Salzes verloren bei 121° 1,893 Grs. Wasser.

II. 8,757 Grs. des lufttrocknen Salzes verloren bei 121° 2,270 Grs. Wasser.

Diefs macht in 100 Theilen :

I.	II.	Mittel
26,37	25,92	26,15

und das Salz enthielte demnach sieben Aequivalente Krystallwasser, entsprechend der Formel:

$$CaO,\ HO,\ C_{12}\ H_2\ O_8 + 7\ aq.$$

die beim Trocknen einen Gewichtsverlust von 26,47 pC. Wasser verlangt.

Neutraler komensaurer Kalk. Man erhält dieses Salz in krystallinischen Körnern, wenn man eine Lösung des sauren Ammoniaksalzes, der man einen Ueberschufs von Ammoniak zugesetzt hat, mit einer Chlorcalciumlösung zusammenbringt. Je nach dem Grade der Verdünnung der angewandten Flüssigkeiten enthalten die hierbei gewonnenen Salze verschiedene Mengen von Krystallwasser, und unterscheiden sich im Aussehen. Alle sind im Wasser unlöslich. Die Substanz wurde sorgfältig ausgewaschen und analysirt. Der Kalk wurde, da das getrocknete Salz beim Glühen in einer Wolke wegging, als schwefelsaurer Kalk bestimmt.

9,670 Grs. des bei 121° getrockneten Salzes gaben 6,270 Grs. schwefelsauren Kalk.

6,015 Grs. derselben Substanz gaben 7,545 Grs. Kohlensäure und 1,280 Grs. Wasser.

	berechnet		gefunden
C_{12}	72	33,96	34,20
H_4	4	1,88	2,36
O_{10}	80	27,75	—
2 CaO	56	26,41	26,59
	212	100,00.	

Die Formel des bei 121° getrockneten Salzes ist demnach:

$$2\ CaO,\ C_{12}\ H_2\ O_8 + 2\ HO,$$

indem bei dieser Temperatur noch zwei Aequivalente Wasser zurückbleiben.

Wie schon erwähnt, enthalten die bei verschiedenen Concentrationsgraden der angewandten Lösungen sich bildenden Salze verschiedene Mengen von Krystallwasser. Diejenige,

dessen Analyse im getrockneten Zustande gegeben wurde, trat in Gruppen von sehr kleinen Prismen auf. Die Flüssigkeit war mäfsig verdünnt gewesen, und die Krystalle verloren beim Trocknen 5 Atome Wasser. Die Formel :

$$2\ CaO,\ C_{12}\ H_2\ O_8,\ 2\ HO + 5\ aq.$$

verlangt beim Trocknen einen Wasserverlust von 17,50 pC., der Versuch ergab 18,20 pC.

11,785 Grs. des Salzes verloren bei 121° 2,145 Grs. Wasser.

Bediente man sich sehr verdünnter Lösungen, so erhielt man ein Salz in der Form von gut ausgebildeten, kleinen, glänzenden Krystallen, welche, bei 121° getrocknet, 31,27 pC. Wasser verloren. Dieser Gehalt stimmt mit der Formel :

$$2\ CaO,\ C_{12}\ H_2\ O_8,\ 2\ HO + 11\ aq.,$$

welche 31,82 pC. verlangt. Der Kalkgehalt, der nach dem Trocknen 26,35 pC. betrug, entspricht ganz dem in der oben gegebenen Analyse erhaltenen Resultate.

Alle diese neutralen Salze werden durch einfaches Kochen mit Wasser in basische Verbindungen umgewandelt.

Verbindungen des Baryts mit Komensäure. Der kohlensaure Baryt wird schon in der Kälte zum Theil von der Komensäure zersetzt; beim Erhitzen mit einem Ueberschufs der Säure in Wasser ist die Zersetzung vollkommen und man erhält sauren komensauren Baryt. Kocht man hingegen die Säure mit einem Ueberschufs von kohlensaurem Baryt in Wasser, so entsteht zwar ebenfalls Aufbrausen, allein man erhält die Komensäure in unlöslicher Form an den Baryt gebunden; es entsteht das neutrale Salz. Ich erhielt das saure sowohl, wie das neutrale Salz leicht durch doppelte Zersetzung.

Doppelt-komensaurer Baryt. Eine kalt gesättigte wässerige Lösung von doppelt-komensaurem Ammoniak giebt, mit einer Lösung von Chlorbarium zusammengebracht, sogleich einen krystallinischen Niederschlag. Bei verdünnteren Lösungen bildet

sich das Salz langsamer in der Form von gut ausgebildeten, durchsichtigen Rhomben. Es ist in siedendem Wasser leicht löslich und reagirt stark sauer. Es verliert sein Krystallwasser, obwohl sehr langsam, bei 100°; das getrocknete Salz schmilzt beim Glühen.

5,879 Grs. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 6,874 Grs. Kohlensäure und 0,905 Grs. Wasser.

5,797 Grs. gaben beim Glühen 2,525 Grs. kohlensauren Baryt.

	berechnet		gefunden
C_{12}	72	32,19	31,89
H_3	3	1,34	1,71
O_9	72	32,21	—
BaO	76,64	34,26	33,81
	223,64	100,00.	

Diese Zahlen entsprechen der Formel:

$$BaO, HO, C_{12} H_2 O_8.$$

In den Krystallen scheinen, wie aus folgenden Bestimmungen hervorgeht, zwei Aequivalente des Salzes mit dreizehn Aequivalenten Wasser verbunden zu seyn:

I. 14,815 Grs. der lufttrocknen Substanz verloren bei 100° 3,105 Grs. Wasser.

II. 10,721 Grs. der lufttrocknen Substanz verloren bei 100° 2,228 Grs. Wasser.

Dieses macht in 100 Theilen:

I.	II.	Mittel
20,95	20,78	20,86.

Die folgende Formel verlangt 20,73 pC.:

$$2\ (BaO, HO, C_{12} H_2 O_8) + 13\ aq.$$

Neutraler komensaurer Baryt. Eine alkalische ammoniakalische Lösung von Komensäure bildet mit Chlorbarium augenblicklich einen Niederschlag von kleinen strahlenförmigen Krystallen. Bei verdünnten Lösungen erscheinen diese Krystalle

nicht sogleich, allein schon nach sehr kurzer Zeit fangen sie an sich zu bilden und ihre Menge wächst, bis die ganze Flüssigkeit damit angefüllt ist. Sie bieten einen schönen Anblick dar, indem sie in einzelnen Gruppen vertheilt sind, deren seidenartige Nadeln strahlenförmig von einem Mittelpunkte ausgehen. Unter dem Mikroscop erscheinen diese Nadeln als quadratische prismatische Krystalle.

Dieses Salz ist in siedendem Wasser nicht löslich und verliert sein Krystallwasser bei 100° nicht. Wenn es bei 121° getrocknet ist, so verhält es sich beim Glühen fast wie ein Pyrophor, indem es in einer hellen feurigen Wolke weggeht. Die Basis wurde aus diesem Grunde bei der Analyse durch Glühen mit etwas Schwefelsäure als schwefelsaures Salz bestimmt.

5,418 Grs. des bei 121° getrockneten Salzes gaben 4,584 Grs. Kohlensäure und 0,721 Grs. Wasser.

5,556 Grs. gaben 4,194 Grs. schwefelsauren Baryt.

	berechnet		gefunden
C_{12}	72	23,27	23,07
H_4	4	1,29	1,47
O_{10}	80	25,89	—
2 BaO	153,28	49,55	49,54
	309,28	100,00.	

Nach dieser Analyse scheint das Salz, ebenso wie das entsprechende Kalksalz, zwei Aequivalente Wasser zurückzuhalten, und seine Formel wäre demnach:

$$2\ BaO,\ C_{12}\ H_2\ O_8 + 2\ HO.$$

Die Krystalle enthalten acht Aequivalente Krystallwasser.

I. 14,380 Grs. des lufttrocknen Salzes verloren bei 121° 2,775 Grs. Wasser.

II. 11,665 Grs. verloren 2,180 Grs. Wasser.

Dieses macht in 100 Theilen:

I.	II.	Mittel
19,29	18,77	19,03.

Die folgende Formel verlangt 18,88 pC. Krystallwasser:

$$2\ BaO,\ C_{12}\ H_2\ O_8,\ 2\ HO + 8\ aq.$$

Wenn man das krystallisirte Salz in Wasser kocht, so verwandelt es sich in eine basische Verbindung, welche bei 121° kein Krystallwasser verliert. Eine Portion, welche bei dieser Temperatur getrocknet wurde, gab bei der Analyse 54,5 pC. Baryt, eine bedeutend gröfsere Menge dieser Basis, als sie einem vollkommen wasserfreien, gewöhnlichen neutralen Salze entsprechen würde.

Verbindungen der Magnesia mit Komensäure. Saure komensaure Magnesia. Dieses Salz ist viel löslicher, als die correspondirenden Salze des Kalks und Baryts; wenn man concentrirte kalte Lösungen von doppelt-komensaurem Ammoniak und schwefelsaurer Magnesia unter einander mischt, so krystallisirt es nach einiger Zeit in gut ausgebildeten kleinen Rhomben aus der Flüssigkeit. Aus sehr verdünnten Lösungen erhält man diese Krystalle beim Verdunsten oder bei sehr langsamem Abdampfen in beträchtlicher Gröfse, und dieselben gleichen, wenn sie die den Salzen der Komensäure so leicht anhängende gelbe Farbe besitzen, regelmäfsig ausgebildeten Krystallen von Ferrocyankalium. Sie lösen sich leicht in heifsem Wasser und reagiren stark sauer. Für die Analyse wurde die Magnesia durch Glühen mit Schwefelsäure als schwefelsaures Salz bestimmt.

7,426 Grs. des bei 116° getrockneten Salzes gaben 10,517 Grs. Kohlensäure und 1,988 Grs. Wasser.

5,613 Grs. gaben, bei 116° getrocknet, 1,863 Grs. schwefelsaure Magnesia.

	berechnet		gefunden
C_{12}	72	38,77	38,62
H_5	5	2,69	2,97
O_{11}	88	47,41	—
MgO	20,67	11,13	11,10
	185,67	100,00.	

Hiernach scheint das bei 116° getrocknete Salz zwei

Atome Wasser zurückzuhalten, und seine Zusammensetzung würde also durch die Formel:

$$MgO, HO, C_{12} H_2 O_8 + 2 HO$$

ausgedrückt werden müssen. Die Krystalle enthalten aufserdem sechs Atome Krystallwasser.

16,794 Grs. des lufttrockenen Salzes verloren bei 116° 3,709 Grs. Wasser.

100 Theile des Salzes enthielten also 22,08 Wasser; 22,53 pC. berechnen sich nach der Formel:

$$MgO, HO, C_{12} H_2' O_8, 2 HO + 6 aq.$$

Neutrale komensaure Magnesia. Wenn man einer Lösung von schwefelsaurer Magnesia eine alkalische ammoniakalische Lösung von Komensäure zusetzt, so erhält man, besonders beim Umrühren der Flüssigkeit, einen Niederschlag in der Form von harten krystallinischen Körnern, welcher den Wänden und dem Boden des Gefäfses fest anhängt. Unter dem Mikroscope gesehen, bestehen diese Körner aus Gruppen von kurzen prismatischen Nadeln. Sie sind in siedendem Wasser nicht löslich. Wenn man sie längere Zeit einer Temperatur von 100° aussetzt, so verlieren sie ihr Krystallwasser, und in diesem Zustande analysirt, gaben sie folgende Resultate:

5,680 Grs. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 7,306 Grs. Kohlensäure und 1,387 Grs. Wasser.

5,422 Grs. gaben 3,115 Grs. schwefelsaure Magnesia.

	berechnet		gefunden
C_{12}	72	34,89	35,07
H_5	5	2,42	2,53
O_{11}	88	42,66	—
2 MgO	41,34	20,03	19,53
	206,34	100,00	

Hieraus ergiebt sich für das bei 100° getrocknete Salz die Formel:

$$2 MgO, C_{12} H_2 O_8 + 3 HO.$$

Ich suchte durch Anwendung einer höheren Temperatur ein Salz darzustellen, dessen Wassergehalt dem der neutralen Kalk- und Barytsalze bei derselben Temperatur entspräche, allein Erhitzen auf 121° ergab während vier Tagen eine fortwährende Gewichtsabnahme des Salzes; der jedesmal bei den Wägungen gefundene Gewichtsverlust war dann sehr gering. Der Gehalt des Salzes an Magnesia betrug 21,3 pC., ein halbes Procent mehr, als ein Salz von der gesuchten Constitution verlangte. — Die Zusammensetzung der auf die angegebene Weise gefällten krystallisirten neutralen komensauren Magnesia wird durch die Formel:

$$2\ MgO,\ C_{12}\ H_2\ O_8,\ 3\ HO + 8\ aq.$$

ausgedrückt, indem das Salz bei 100° acht Atome Wasser verliert.

15,108 Grs. der lufttrockenen Substanz verloren bei 100° 4,009 Grs. Wasser.

Dieses macht auf 100 Theile einen Verlust von 26,50, während der aus der Formel berechnete 25,86 beträgt.

Die *Strontiansalze* der Komensäure gleichen dem Ansehen nach denen des Baryts, allein sie sind leichter löslich, als diese.

Mit *Kupferoxyd* bildet die Säure kein saures Salz, während das Salz mit zwei Aequivalenten Basis durch Zusatz der Säure selbst, so wie ihres sauren Ammoniaksalzes, zu einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd erhalten wird. Dieses Salz, so wie noch einige andere, ist von Stenhouse untersucht und in seiner bereits erwähnten Abhandlung beschrieben worden.

Zersetzungsproducte der Komensäure durch Oxydation. Die Verwandlung der Komensäure, durch Behandlung mit Salpetersäure, in Kohlensäure, Oxalsäure und Cyanwasserstoffsäure, gehört unter die ersten hierüber bekannt gewordenen Erfahrungen. Sie tritt bei Anwendung von sehr verdünnter Säure ein. Nimmt man ziemlich starke Salpetersäure, so geht der Procefs sehr schnell und gewaltsam vor sich, und hat man ihn einmal

durch mäfsiges Erwärmen eingeleitet, so ist er, auch wenn man aufhört zu erwärmen, in wenigen Minuten vollendet.

Stenhouse giebt an dem bereits erwähnten Orte an, dafs, wenn man Komensäure mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd einige Stunden lang einer Temperatur von 66° aussetzt, gelbe Krystalle gebildet werden, die Eisenoxydul an eine Säure gebunden enthalten, welche nicht Komensäure ist. Mir gelang es bei Wiederholung dieses Versuchs nicht, ein ähnliches Resultat zu erhalten, möglicher Weise, weil die Umstände nicht genau dieselben waren. Ich halte es indessen wegen der Leichtigkeit, mit welcher die Komensäure beim Kochen mit schwefelsaurem Eisenoxyd oxydirt wird, für möglich, dafs diese Krystalle aus oxalsaurem Eisenoxydul bestanden.

Ich beobachtete, als ich eine Quantität Komensäure auf diese Art behandelte, eine starke Kohlensäureentwicklung unter Aufbrausen und die Flüssigkeit enthielt viel Eisenoxydul und Oxalsäure. Die letztere wurde nach der Entfernung der Schwefelsäure und des Eisenoxyduls durch die geeigneten Mittel in der Form ihres Kalksalzes rein dargestellt und analysirt.

Durch Behandlung mit schwefliger Säure oder Schwefelwasserstoff gelang es mir nicht, verändernd auf die Komensäure einzuwirken.

Einwirkung des Chlors auf Komensäure. Chlorkomensäure. Wenn man pulverisirte Komensäure in Wasser suspendirt und einen Strom von feuchtem Chlorgas hindurch leitet, so wird ein Theil der Säure gelöst und aus der klaren Flüssigkeit setzen sich nach einiger Zeit lange, glänzende und farblose prismatische Nadeln einer neuen Säure, der *Chlorkomensäure*, ab. Man erreicht dasselbe, wenn man eine Lösung des Ammoniaksalzes anwendet, und da man wegen der gröfseren Löslichkeit dieser Verbindung auf einfacherem Wege zu Resultaten gelangen konnte, so gebrauchte ich dieselbe vorzugsweise bei meinen Versuchen. Behandelt man eine alkalische ammoniakalische Lösung der

Komensäure mit Chlor, so wird anfangs das saure Ammoniaksalz gefällt; nimmt man dagegen eine kalte, gesättigte, gefärbte Lösung des letzteren Salzes, so verschwindet, nachdem das Gas eine Zeit lang hindurchgegangen ist, entweder die Farbe vollständig, oder die Flüssigkeit zeigt blofs die für die wässerige Auflösung des Chlors charakteristische, schwach gelblichgrüne Färbung, ohne dafs sogleich ein Niederschlag einträte. Nach Verlauf mehrerer Stunden setzen sich Gruppen von langen farblosen prismatischen Nadeln ab, deren Menge auf Zusatz von Salzsäure zunimmt. Die Mutterlauge nimmt bei langsamem Abdampfen allmälig eine bräunliche Färbung an, die zuletzt in ein sehr dunkles Braun übergeht, und es wird dabei eine neue Quantität Chlorkomensäure in einzelnen und gruppirten nadelförmigen glänzenden Krystallen von brauner, fast schwarzer Farbe abgeschieden. In dieser zweiten Mutterlauge findet man neben dem Farbstoff Oxalsäure. Die zuerst erhaltenen farblosen Krystalle wurden mit kaltem Wasser ausgewaschen, und aus siedendem Wasser, worin sie sehr leicht löslich sind, aufs Neue krystallisiren gelassen, wobei sie eine schwach gelbliche Färbung annahmen und sich als kurze, dicke, vierseitige Prismen darstellten. Ihre Analyse ergab folgende Resultate :

5,240 Grs., bei 100° getrocknet, gaben 7,210 Grs. Kohlensäure und 0,847 Grs. Wasser.

3,877 Grs. gaben, nach dem Glühen mit Kalk, 2,940 Grs. Chlorsilber.

	berechnet		gefunden
C_{12}	72	37,79	37,53
H_3	3	1,57	1,79
O_{10}	80	42,01	—
Cl	35,5	18,63	18,77
	190,5	100,00.	

Hiernach wäre diese Substanz eine aus der Komensäure durch Substitution eines Aequivalents Wasserstoff durch ein

Aequivalent Chlor entstandene Säure, wie die folgende Gleichung zeigt:

$$2\ HO,\ C_{12}\ H_2\ O_8 + 2\ Cl = 2\ HO,\ C_{12} \left\{ \begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix} \right\} O_8 + H\ Cl.$$

Sie krystallisirt mit drei Aequivalenten Krystallwasser, die bei 100° weggehen:

10,528 Grs. der lufttrocknen Substanz verloren bei 100° 1,313 Grs. Wasser, was auf 100 Theile der Verbindung 12,47 Theile Wasser ausmacht. Der aus der folgenden Formel berechnete Wassergehalt beträgt 12,41 pC.

$$2\ HO,\ C_{12} \left\{ \begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix} \right\} O_8 + 3\ aq.$$

Diese Säure löst sich, wie schon erwähnt, leicht in heifsem, weniger leicht in kaltem Wasser, allein sie besitzt in beiden Fällen eine gröfsere Löslichkeit als die Komensäure, aus der sie entstanden ist. In erwärmtem Alkohol löst sie sich sehr leicht. Mit Eisenoxydsalzen giebt sie dieselbe tiefrothe Färbung, wie die Meconsäure und die Komensäure. Bringt man ein Stück gekörntes Zink in ihre wässerige Lösung, so entsteht eine langsame Wasserstoffentwicklung, und man findet Salzsäure und Zinkoxyd in der Flüssigkeit. Durch Salpetersäure wird sie unter Bildung von Salzsäure, Cyanwasserstoffsäure, Kohlensäure und Oxalsäure schnell zersetzt. Der trocknen Destillation unterworfen, schmilzt sie und schwärzt sich unter Entwicklung einer grofsen Menge Salzsäure, und es erscheint zu Ende des Processes eine kleine Quantität eines krystallinischen Sublimates. Die Menge des letzteren war zu gering, um eine genaue Untersuchung damit vorzunehmen; ich vermuthe indessen, dafs es aus Pyrokomensäure bestand, und schreibe die Gegenwart von Chlor, von dem ich Spuren entdeckte, der Unmöglichkeit zu, die geringe Menge Substanz, die ich zur Verfügung hatte, vollkommen zu reinigen.

Die Chlorkomensäure ist, wie die Komensäure, zweibasisch und bildet zwei Reihen von Salzen. Ich wählte zur Analyse

und zur Bestimmung des Sättigungsvermögens der Säure die Silbersalze.

Doppelt-chlorkomensaures Silberoxyd. Eine warme wässerige Lösung der Säure giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen Niederschlag in der Form von federigen Krystallen. Werden diese Krystalle durch Auswaschen mit kaltem Wasser, worin sie nur schwach löslich sind, von dem Ueberschufs der salpetersauren Silberlösung befreit, so lassen sie sich aus siedendem Wasser umkrystallisiren, und man erhält sie beim Erkalten in der Form von glänzenden, kurzen prismatischen Nadeln. Durch Kochen mit Wasser wird das Salz, bei Abwesenheit freier Salpetersäure, gar nicht oder nur in sehr geringem Maſse zersetzt. Für die Bestimmung des Silbers war die gewöhnliche Methode der Verbrennung des Salzes und Wägen des rückständigen Silbers nicht anwendbar, da ein Theil des Chlors der Säure beim Glühen in Verbindung mit dem Metalle zurückbleibt; das Silber wurde daher nach Fällung mit Salzsäure als Chlorsilber gewogen.

5,157 Grs. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 2,490 Grs. Chlorsilber.

	berechnet		gefunden
C_{12}	72	24,19	—
H_2	2	0,67	—
O_9	72	24,19	—
Cl	35,5	11,94	—
AgO	116,1	39,01	39,03
	297,6	100,00.	

Die Formel des bei 100° getrockneten Salzes ist hiernach:

$$AgO,\ HO,\ C_{12} \left\{ \begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix} \right\} O_8.$$

Das krystallisirte Salz scheint eine Verbindung von zwei Aequivalenten des getrockneten mit drei Atomen Wasser zu seyn; die folgenden Bestimmungen wurden mit Substanz von zwei verschiedenen Darstellungen gemacht.

I. 5,674 Grs. des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,230 Grs. Wasser.

II. 5,428 Grs. des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,253 Grs. Wasser.

Dieses macht in 100 Theilen :

I.	II.	Mittel
4,22	4,66	4,44,

und das Mittel stimmt hinreichend genau mit dem aus der Formel

$$2\ (AgO,\ HO,\ C_{12}\ H\ Cl\ O_8) + 3\ aq.$$

berechneten Wassergehalte, 4,33 pC., überein.

Neutrales chlorkomensaures Silberoxyd. Man erhält dieses Salz, wenn man eine Auflösung der Säure in einem geringen Ueberschufs von Ammoniak mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd vermischt, in der Form eines gelben, flockigen, amorphen Niederschlags. Es ist in siedendem Wasser nicht löslich; beim Trocknen nimmt es die Consistenz und Klebrigkeit von Thon an und sieht auch genau so aus.

Die Analyse dieses Salzes war mit bedeutenden Schwierigkeiten verbunden, da dasselbe, aus dem bei dem sauren Salze schon angeführten Grunde, nicht verbrannt werden konnte und da es aufserdem in Wasser nicht löslich ist. Beim Kochen mit Salzsäure bleibt ein Theil unzersetzt. Bei dem Versuche, das Salz mit Hülfe von Salpetersäure zu lösen und das Silber mit Salzsäure zu fällen, mufs man vor der Bildung von Cyansilber auf seiner Hut seyn, da diese bei beiden Silbersalzen leicht eintritt, wenn diese, selbst mit verdünnter Salpetersäure, der Wärme ausgesetzt werden. Das Resultat, welches ich bei vorsichtiger Benutzung dieser Methode erhielt, war, wenn auch nicht vollkommen scharf, doch hinreichend, um über die Zusammensetzung des Salzes keinen Zweifel zu lassen.

7,760 Grs. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 5,457 Grs. Chlorsilber.

Der hieraus berechnete Procentgehalt des Salzes an Silber beträgt 56,85 pC., während die Formel

$$2\ AgO,\ C_{12} \left\{ \begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix} \right\} O_8$$

57,37 pC. verlangt.

Die übrigen Salze der Chlorkomensäure sind, wie sich schon voraussetzen liefs, denen der Komensäure vollkommen analog; sie sind im Allgemeinen leichter löslich, als die Salze der Komensäure. Es gelang mir nicht, neutrale Salze mit den Alkalien darzustellen.

Die sauren Salze der Chlorkomensäure mit Kali, Natron und Ammoniak krystallisiren leicht. Eine Lösung des Ammoniaksalzes bildet mit Lösungen von Chlorcalcium und Chlorbarium strahlenförmige Gruppen von Nadeln, die, je nach dem Grade der Concentration der Flüssigkeiten, langsamer oder schneller zum Vorschein kommen; mit schwefelsaurer Magnesia erhält man nach Verlauf einiger Zeit wenige Krystalle; mit schwefelsaurem Kupferoxyd bildet sich sogleich ein krystallinisches Salz. Die neutralen Salze dieser Basen scheinen im Allgemeinen unlösliche amorphe Substanzen zu seyn.

Einwirkung des Broms auf Komensäure. Bromkomensäure. Das Verhalten der Komensäure mit Brom ist, wie zu erwarten stand, ihrem Verhalten unter der Einwirkung von Chlor genau analog. Sie löst sich leicht in einer wässerigen Bromlösung und bildet damit, wenn das Brom nicht in zu grofsem Ueberschufs vorhanden ist, eine farblose Flüssigkeit. Innerhalb weniger Stunden setzt sich die neue Säure in schönen, vierseitigen, prismatischen Krystallen ab, die oft ziemlich lang sind und die wegen ihres starken Brechungsvermögens einen schönen Anblick gewähren.

Man erhält diese Säure auch, wenn man einer Lösung von saurem komensaurem Ammoniak Bromwasser zusetzt, allein ich fand es zweckdienlicher, die Komensäure selbst anzuwenden.

Ich muſs hier einen Fall erwähnen, in welchem bei Anwendung des Ammoniaksalzes mit einem beträchtlichen Ueberschuſs von Brom die Bildung der neuen Säure selbst nach vielen Stunden nicht eintreten wollte; die Lösung blieb farblos. Als auf Zusatz von mehr Brom noch keine Krystalle erschienen, wurde die Flüssigkeit abgedampft, allein auch da zeigten sich noch keine Spuren der Bromkomensäure. Die Krystallisation trat erst ein, nachdem die Flüssigkeit auf ein sehr kleines Volum gebracht war. Beim Abgieſsen der Flüssigkeit, die jetzt fast schwarz geworden war, fanden sich, neben einer geringen Menge gruppirter Krystalle von Bromkomensäure, einige durchsichtige Krystalle von beträchtlicher Gröſse. Diese Krystalle wurden beim Waschen mit einigen Tropfen Wasser vollkommen farblos und bestanden aus Oxalsäure. Man findet diese Säure immer in den Mutterlaugen, aus welchen Chlor- und Bromkomensäure durch Abdampfen ausgeschieden wurden, und sie entsteht vermuthlich aus einer secundären Zersetzung.

Die durch die Einwirkung des Bromwassers auf Comensäure gebildeten Krystalle wurden gewaschen und aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Ihre Analyse gab folgende Resultate :

6,001 Grs., bei 100° getrocknet, gaben 6,767 Grs. Kohlensäure und 0,806 Grs. Wasser.

4,330 Grs. gaben nach dem Glühen mit Kalk 3,475 Grs. Bromsilber.

	berechnet		gefunden
C_{12}	72	30,63	30,75
H_3	3	1,27	1,49
O_{10}	80	34,06	—
Br	80	34,04	34,15
	235	100,00.	

Die Säure ist hiernach vollkommen analog der Chlorkomensäure zusammengesetzt, indem ein Aequivalent des Wasserstoffs der Komensäure durch ein Aequivalent Brom vertreten wird.

Krystallisirt enthält sie, wie die Chlorkomensäure, drei Atome Wasser.

11,14 Grs. der lufttrocknen Säure verloren bei 100° 1,15 Grs. Wasser. Dieses macht auf 100 Theile 10,32 Theile Wasser; der Procentgehalt, welcher der Formel

$$2\,HO,\ C_{12} \left\{ \begin{matrix} H \\ Br \end{matrix} \right\} O_8 + 3\ aq.$$

entspricht, beträgt 10,30.

Das allgemeine Verhalten dieser Säure gleicht so genau dem der Chlorkomensäure, dafs wenige Worte zur Beschreibung desselben hinreichen. Die Bromkomensäure löst sich nicht ganz so leicht in heifsem Wasser und in Alkohol, als jene; aus Alkohol krystallisirt sie in schönen rhombischen Krystallen; durch Zink wird sie zersetzt. Mit Salpetersäure bildet sie Bromwasserstoffsäure, Cyanwasserstoffsäure, Kohlensäure und Oxalsäure.

Das saure Ammoniaksalz der Bromkomensäure krystallisirt in schönen langen Nadeln; ihre sauren Salze mit Kali und Natron krystallisiren gleichfalls, allein neutrale Salze konnte ich mit den Alkalien nicht erhalten. Ihre sauren Salze mit den alkalischen Erden sind sehr leicht löslich; die neutralen sind unlöslich und amorph.

Das saure Silbersalz wurde durch Zusatz einer erwärmten wässerigen Lösung von Bromkomensäure zu einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd dargestellt; es fiel in Gestalt eines flockigen Niederschlags zu Boden, der mit kaltem Wasser wohl ausgewaschen und dann in siedendem gelöst wurde. Beim Erkalten dieser Lösung setzte sich das Silbersalz in glänzenden, kurzen, prismatischen Krystallen ab. Das Silber wurde durch Auflösung des Salzes in siedendem Wasser und Zusatz von Salzsäure bestimmt.

6,435 Grs. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 2,678 Grs. Chlorsilber.

Hieraus ergiebt sich ein Procentgehalt von 33,64 Silberoxyd. Die Formel

$$AgO, HO, C_{12} \left\{ \begin{matrix} Br \\ H \end{matrix} \right\} O_8$$

verlangt 33,93 pC. Silberoxyd.

Ein neutrales Silbersalz wurde bei Zusatz einer Auflösung der Säure in einem geringen Ueberschufs von Ammoniak zu einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in der Form eines gelben, amorphen Niederschlags erhalten. Dasselbe zeigte beim Trocknen dieselbe thonartige Beschaffenheit, wie das entsprechende Salz der Chlorkomensäure. Da über die Zusammensetzung dieses Salzes kein Zweifel obwalten konnte, so hielt ich es nicht für nöthig, eine Analyse desselben zu machen.

Jod scheint, nach einigen defshalb angestellten Versuchen, keine Zersetzung der Komensäure bewirken zu können.

Saures komensaures Aethyloxyd. Aetherkomensäure. In Betracht der zweibasischen Natur der Komensäure, und durch das Mifslingen des Versuchs von Stenhouse *), einen neutralen Aether dieser Säure darzustellen, wurde ich veranlafst, die Darstellung einer sauren, der Aetherschwefelsäure, Aetherweinsäure und den übrigen ähnlich constituirten Säuren analogen Verbindung der Komensäure mit Aether zu versuchen. Meine Bemühungen, durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohol und Komensäure eine solche Verbindung hervorzurufen, hatten keinen günstigen Erfolg, allein derselbe war glücklicher bei einer geringen Modification der gewöhnlich zur Darstellung der Aether organischer Säuren angewandten Methode. Fein gepulverte Komensäure wurde in absolutem Alkohol, worin sie an sich unlöslich ist, suspendirt, und ein Strom von trockner Salzsäure hindurch geleitet. Nach einiger Zeit war alle oder der gröfste Theil der Säure aufgelöst, wobei die letzten Reste

---

*) Diese Annalen XLIX, 24.

sehr langsam verschwanden. Die klare Lösung gab, selbst nachdem sie viele Stunden gestanden hatte, keinen Niederschlag, und ebensowenig wurde durch Zusatz von Wasser ein solcher hervorgerufen; aber nachdem dieselbe bei einer etwas niedrigeren Temperatur als 100° zur Trockne abgedampft war, blieb ein krystallinischer Rückstand, welcher augenscheinlich keine Komensäure war. Dieser wurde derselben Temperatur ausgesetzt erhalten, bis er aufgehört hatte nach Salzsäure zu riechen. Dann wurde er in Wasser unter dem Siedepuncte gelöst; die Lösung setzte beim Erkalten gut ausgebildete, quadratische prismatische Nadeln von beträchtlicher Gröfse ab. Ein Theil derselben gab, im leeren Raume getrocknet, bei der Analyse folgende Resultate:

I. 5,625 Grs. gaben 10,740 Grs. Kohlensäure und 2,280 Grs. Wasser.

II. 4,110 Grs. gaben 7,865 Grs. Kohlensäure und 1,715 Grs. Wasser.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_{16}	96	52,17	52,07	52,18
H_8	8	4,34	4,50	4,63
O_{10}	80	43,49	—	—
	184	100,00.		

Man sieht hieraus, dafs diese Substanz die Zusammensetzung eines sauren Aethers, oder einer wahren Aethersäure hat, welche durch die Formel

$$HO, C_4 H_5 O, C_{12} H_2 O_8$$

ausgedrückt wird, und im Folgenden wird gezeigt werden, dafs das Atom Wasser durch Basen vertreten werden kann. Die Säure krystallisirt, wie die correspondirende Verbindung der Weinsäure, ohne Krystallwasser.

Die Aetherkomensäure ist in heifsem Wasser leicht löslich und kann auch kurze Zeit damit gekocht werden, ohne Zersetzung zu erleiden; wenn man sie indessen lange auf dieser Temperatur erhält, so wird wieder Komensäure gebildet. In

Alkohol löst sie sich mit großer Leichtigkeit. Trocken erhitzt fängt sie bei 100° an sich zu verflüchtigen; bei 135° schmilzt sie und bildet eine durchsichtige bräunliche Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer krystallinischen gefurchten Masse erstarrt. Wenn man sie auf ihrem Schmelzpunkt erhält, so sublimirt sie unzersetzt in glänzenden langen, flachen Prismen von großer Schönheit. Zu der oben mitgetheilten Analyse II wurde solche sublimirte Substanz verwandt. Gegen Lackmuspapier reagirt sie stark sauer; ihre wässerige Lösung bringt Eiweiß zum Coaguliren und giebt mit Eisenoxydsalzen eine tiefrothe Farbe.

Obgleich diese Säure für sich so beständig ist, so zersetzt sie sich doch in Berührung mit fixen Basen außerordentlich rasch, so daß es mir nicht gelang, eines ihrer Salze in trocknem Zustande zu erhalten. Alle Salze, deren Darstellung ich versuchte, gaben bei der Analyse Resultate, welche mit der Zusammensetzung der Salze der Komensäure genau übereinstimmten, und auch in ihrem allgemeinen Verhalten waren sie mit jenen identisch, obgleich ich sorgfältig jede Anwendung von Wärme vermied.

Ich erhielt ein Ammoniaksalz, indem ich durch eine Lösung der Säure in absolutem Alkohol trocknes Ammoniakgas leitete. Hierbei bildet sich bald ein Niederschlag in der Form von kleinen seidenartigen Büscheln von gelber Farbe. Beim Trocknen behalten diese ihr seidenartiges Aussehen, allein in einer trocknen Atmosphäre fangen sie bald an Ammoniak zu verlieren. Eine Portion dieser Substanz, die eine Nacht gestanden hatte, wurde in den leeren Raum über Schwefelsäure gebracht; sie verlor ein halbes Procent weniger an Gewicht, als dem Ammoniakgehalt eines Salzes von der Zusammensetzung:

$$NH_4O, C_4H_5O, C_{12}H_2O_8$$

würde entsprochen haben. Da der Rückstand aus reiner Aetherkomensäure bestand, so unterliegt es keinem Zweifel, daß dieses Salz wirklich ätherkomensaures Ammoniak ist.

Die übrigen Salze der Aetherkomensäure mit den Alkalien und den alkalischen Erden sind sehr leicht löslich. Das Silbersalz ist gelatinös und zersetzt sich selbst in der Dunkelheit sehr rasch.

Zersetzung des komensauren Ammoniaks. Komenaminsäure. Ich habe bereits oben in dieser Abhandlung erwähnt, daſs das doppelt-komensaure Ammoniak Zersetzung erleide, wenn man es in einer zugeschmolzenen Röhre einer Temperatur von 199° aussetzt. Die Röhre enthält dann eine schwarze verkohlte Masse, welche in siedendem Wasser zum Theil gelöst werden kann. Die filtrirte Lösung gab mit Salzsäure einen weiſsen, schuppigen Niederschlag, der sich beim Erkalten absetzte. Ich versuchte es nicht, auf diesem Wege mehr von dieser Substanz zu gewinnen, da ich dieselbe für Komenaminsäure hielt, welche ich durch eine geeignetere Methode in hinreichender Menge darstellen konnte.

Wenn man eine Lösung von komensaurem Ammoniak, die einen Ueberschuſs von Ammoniak enthält, kocht, so färbt sie sich bald und man erhält in kurzer Zeit eine schwarzrothe Flüssigkeit. Fährt man nun fort zu kochen, bis das Ammoniak ganz oder zum gröſsten Theile ausgetrieben ist, und läſst dann die Flüssigkeit erkalten, so fällt ein graues Sediment auf den Boden des Gefäſses. Dieser Niederschlag zeigt, wenn er auf den Filter gebracht wird, eine höchst eigenthümliche, thonartige, zähe Beschaffenheit; er ist das durch anhängenden Farbstoff sehr verunreinigte Ammoniaksalz der Komenaminsäure. Er löst sich, obgleich schwach, in siedendem Wasser, und wenn man Salzsäure in gerade zu seiner Zersetzung hinreichender Menge hinzufügt, so erhält man einen Niederschlag von Komenaminsäure in dunkel bronzefarbigen Schuppen, welche sich beim Erkalten der Flüssigkeit vollständig absetzen. Man muſs hierbei einen Ueberschuſs von Salzsäure vermeiden, da sich die neue Säure sehr leicht darin löst. Die dunkeln Krystalle werden leicht durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heiſsem Wasser und noch leichter

durch Thierkohle von ihrer Färbung befreit, jedoch mufs die letztere zu diesem Zwecke vollkommen eisenfrei seyn, da die kleinste Menge Eisen den Lösungen der Säure eine Purpurfarbe mittheilt.

Die reine Komenaminsäure erscheint in der Form von farblosen Tafeln. Die Analyse ergab folgende Resultate :

I. 5,540 Grs. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 9,345 Grs. Kohlensäure und 1,685 Grs. Wasser.

II. 5,585 Grs. gaben 9,487 Grs. Kohlensäure und 1,715 Grs. Wasser.

6,505 Grs. gaben 9,500 Grs. Ammoniumplatinchlorid.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_{12}	72	46,45	46,00	46,32
H_5	5	3,22	3,37	3,41
O_8	64	41,30	—	—
N	14	9,03	9,17	—
	155	100,00.		

Es ist klar, dafs diese Substanz eine Aminsäure ist, ganz analog der Oxaminsäure, und dafs ihre Constitution durch die Formel des sauren komensauren Ammoniaks weniger zwei Atomen Wasser = $HO, NH_2\ C_{12}\ H_2\ O_7$ *) ausgedrückt wird. Sie krystallisirt mit vier Aequivalenten Wasser :

I. 10,250 Grs. der lufttrocknen Säure verloren bei 100° 1,955 Grs. Wasser.

II. 7,810 Grs. der lufttrocknen Säure verloren bei 100° 1,450 Grs. Wasser.

Hundert Theile der krystallisirten Säure enthalten demnach:

*) Ich erhielt denselben Körper aus dem meconsauren Ammoniak; das Nähere hierüber werde ich in einer späteren Abhandlung, über einige Abkömmlinge der Meconsäure, mittheilen.

I.	II.	Mittel
19,07	18,56	18,81

Theile Wasser. Die Formel

$$HO, NH_2 C_{12} H_2 O_7 + 4 HO$$

verlangt 18,84 pC.

Die auf die angegebene Weise dargestellte Komenaminsäure erscheint in glänzenden, in kaltem Wasser sehr schwach löslichen Schuppen. Die Krystalle verlieren in einer trocknen Atmosphäre ihren Glanz und effloresciren. Die Säure löst sich in kochendem Weingeist, allein nur sehr schwach in absolutem Alkohol. Sie reagirt stark sauer und löst sich leicht in einem Ueberschufs von Alkali; auch in starken Mineralsäuren löst sie sich sehr leicht. Wenn man ihren Lösungen in den Mineralsäuren soviel Ammoniak zusetzt, dafs das Lösungsmittel nicht ganz vollständig neutralisirt wird, so fällt ein körniger, aus dem Ammoniaksalz bestehender Niederschlag zu Boden. Ihre wässerige Lösung ertheilt Eisenoxydsalzen eine prachtvolle, tiefe, reine Purpurfarbe, welche durch Zusatz weniger Tropfen einer Mineralsäure zerstört wird, aber bei Verdünnung der Flüssigkeit mit Wasser wieder zum Vorschein kommt. Durch Kochen mit kaustischem Kali wird sie unter Ammoniakentwicklung und der Bildung von Komensäure zersetzt.

Die Komenaminsäure bildet mit gewissen Mengen von Ammoniak, Kali und Natron leicht krystallisirbare Salze, die sauer reagiren. Eine Lösung der Säure in wenig Wasser bleibt, beim Uebersättigen mit einem Alkali, vollkommen gelöst; nimmt man Ammoniak und verdampft man die Flüssigkeit bei 100° zur Trockne, so bleibt das sauer reagirende Salz zurück.

Wenn man die Säure mit den kohlensauren Erden in Wasser erhitzt, so löst sie dieselben unter Aufbrausen; hat man einen Ueberschufs der Säure genommen, so erhält man ein krystallinisches Salz von saurer Reaction; ist das kohlensaure Salz im

Ueberschufs vorhanden, so bleibt fast die ganze Menge der Säure in der Form einer basischen Verbindung ungelöst.

Eine Lösung des krystallinischen Ammoniaksalzes giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen, gelatinösen Niederschlag, der sich in siedendem Wasser theilweise zersetzt. Macht man die Lösung des Ammoniaksalzes alkalisch, so erhält man mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben, flockigen Niederschlag, der fast augenblicklich, indem er immer dunklere Schattirungen annimmt, in einen schweren, schwarzen, amorphen Niederschlag übergeht. Dieselben Lösungen geben mit essigsaurem Bleioxyd schwere, unlösliche Fällungen; die saure Lösung giebt mit schwefelsaurem Kupferoxyd einen grauen Niederschlag.

Ich untersuchte einige Salze der Komenaminsäure genauer und analysirte sie.

Komenaminsaures Ammoniak. Die Komenaminsäure löst sich leicht in Ammoniak, wenn man das letztere im Ueberschufs zusetzt, und aus dieser Lösung wird bei längerem Stehen kein Salz abgeschieden. Setzt man aber zu einer kochenden wässerigen Lösung der Säure soviel Ammoniak, dafs die saure Reaction derselben nicht ganz verschwindet, so krystallisirt beim Erkalten der Flüssigkeit das Ammoniaksalz in kleinen Körnern aus, die unter dem Mikroscop strahlenförmig von einem Mittelpunkte ausgehende Nadelbündel zeigen. Sie lösen sich schon in siedendem Wasser, allein beim Erkalten der Flüssigkeit kommen sie nicht immer schnell wieder zum Vorschein. Wenn ihre Lösung mit Ammoniak alkalisch gemacht wird, so zeigt dieselbe das Phänomen der epipolischen Dispersion *) sehr schön. Sie sind wasserfrei; die Analyse gab folgende Resultate:

5,628 Grs., bei 100° getrocknet, gaben 8,570 Grm. Kohlensäure und 2,446 Grs. Wasser.

4,945 Grs. gaben 12,715 Grs. Ammoniumplatinchlorid.

---

*) Farbenspiel im reflectirten Lichte.

	berechnet		gefunden
C_{12}	72	41,86	41,56
H_8	8	4,64	4,83
O_8	64	37,23	—
N_2	28	16,27	16,14
	172	100,00.	

Aus dieser Analyse ergiebt sich die Formel

$$NH_4\,O,\ NH_2\,C_{12}\,H_2\,O_7.$$

Komenaminsaurer Baryt. Ich erhielt das von mir analysirte Salz durch Zusatz einer Lösung des Ammoniaksalzes zu einer Auflösung von Chlorbarium. Ich bekam einen Niederschlag in strahligen Gruppen, welche beim Umkrystallisiren aus siedendem Wasser die Form einzelner Prismen annahmen. Das Salz hatte eine saure Reaction.

4,565 Grs., bei 100° getrocknet, gaben 5,055 Grs. Kohlensäure und 1,105 Grs. Wasser.

4,425 Grs. gaben, mit Schwefelsäure geglüht, 2,190 Grs. schwefelsauren Baryt.

	berechnet		gefunden
C_{12}	72	29,92	30,20
H_6	6	2,82	2,68
O_9	72	30,62	—
N	14	5,81	—
BaO	76,64	31,83	32,02
	240,64	100,00.	

Die aus dieser Analyse abgeleitete Formel ist, wenn man die Verbindung als das neutrale Salz einer einbasischen Säure betrachtet:

$$BaO,\ NH_2\,C_{12}\,H_2\,O_7 + 2\,HO.$$

Wenn man komenaminsauren Baryt in einer alkalischen Lösung des Ammoniaksalzes durch Chlorbarium niederschlägt, so erhält man ihn als ein schweres weifses Pulver, welches sich

in siedendem Wasser nicht löst. Die Analyse ergab folgende Resultate :

6,023 Grs., bei 100° getrocknet, gaben 5,065 Grs. Kohlensäure und 0,989 Grs. Wasser.

5,247 Grs. gaben 4,020 Grs. schwefelsauren Baryt.

	berechnet		gefunden
C_{12}	72	23,35	22,93
H_5	5	1,62	1,80
O_8	64	20,77	—
N	14	4,54	—
2 BaO	153,28	49,72	50,29
	308,28	100,00.	

Es geht aus dieser Analyse hervor, dafs man dieses Salz, um es mit dem vorigen in Uebereinstimmung zu bringen, als eine basische Verbindung betrachten mufs, in welcher das eine der beiden bei 100° zurückbleibenden Aequivalente Wasser durch ein Aeq. Baryt vertreten ist, und wir hätten daher die Formel

$$BaO, NH_2 C_{12} H_2 O_7 + BaO HO.$$

Aus Wasser niedergeschlagen, enthält es ein weiteres Aequivalent Wasser.

11,720 Grs. verloren, lufttrocken, bei 100° 0,362 Grs. Wasser, und es sind hiernach in 100 Theilen 3,08 Theile Wasser. Die Formel

$$BaO, NH_2 C_{12} H_2 O_7, BaO HO + aq.$$

verlangt 2,83 pC. Wasser.

Die Kalksalze sind den beschriebenen im Aeufseren sehr ähnlich, und es scheint, als wenn diese Säure mit allen Basen zweierlei Salze bildete: eine in Rücksicht auf ihre Entstehungsweise höchst merkwürdige Thatsache. Wenn man der Analogie nach urtheilt, so müfste diese Säure ihrer Natur nach einbasisch seyn. Es ist mir im Augenblicke nicht möglich, über ihre Constitution und ihre Zersetzungsproducte weitere Mittheilungen zu machen; ich erwähne nur, dafs in ihrem Ver-

lten unter gewissen Umständen Erscheinungen sich zeigen, elche mir interessant genug erscheinen, um zu einer näheren ntersuchung aufzufordern. — Ich gebe zum Schlufs eine Uebercht der in dieser Abhandlung aufgeführten Verbindungen :

Salze der Komensäure.

$NH_4O, HO, C_{12}H_2O_8 + 2$ aq., aus Wasser krystallisirt.
$NH_4O, HO, C_{12}H_2O_8 + 3$ aq., durch starken Alkohol aus der alkalischen Lösung gefällt.
$NH_4O, HO, C_{12}H_2O_8$ bei 100° getrocknet.
$KO, HO, C_{12}H_2O_8$,
$NaO, HO, C_{12}H_2O_8$, aus Wasser krystallisirt.
$CaO, HO, C_{12}H_2O_8 + 7$ aq., aus Wasser krystallisirt.
$CaO, HO, C_{12}H_2O_8$, bei 121° getrocknet.
$2 CaO, C_{12}H_2O_8, 2 HO + 5$ aq., aus concentr. kalten Lösungen.
$2 CaO, C_{12}H_2O_8, 2 HO + 11$ aq., „ verdünnten „ „
$2 CaO, C_{12}H_2O_8, 2 HO$, bei 121° getrocknet.
$2 (BaO, HO, C_{12}H_2O_8) + 13$ aq., aus Wasser krystallisirt.
$BaO, HO, C_{12}H_2O_8$, bei 100° getrocknet.
$2 BaO, C_{12}H_2O_8, 2 HO + 8$ aq., in kaltem Wasser abgeschieden.
$2 BaO, C_{12}H_2O_8, 2 HO$, bei 121° getrocknet.
$MgO, HO, C_{12}H_2O_8, 2 HO + 6$ aq., aus Wasser krystallisirt.
$MgO, HO, C_{12}H_2O_8, 2 HO$, bei 116° getrocknet.
$2 MgO, C_{12}H_2O_8, 3 HO + 8$ aq., in concentrirten kalten Lösungen abgeschieden.
$2 MgO, C_{12}H_2O_8, 3 HO$, bei 100° getrocknet.

Aus der Komensäure abgeleitete Säuren.

lorkomensäure, krystallisirt, $2 HO, C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}O_8 + 3$ aq.

„ bei 100° getr., $2 HO, C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}O_8$.

„ das saure Silbersalz, bei 100° getr., $AgO, HO, C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}O_8$,

„ das neutrale Silbersalz, desgl., $2 AgO, C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}O_8$.

omkomensäure, krystallisirt $2 HO, C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\}O_8 + 3$ aq.

Bromkomensäure, bei 100° getr.	$2\, HO, C_{12} \left\{ \begin{matrix} H \\ Br \end{matrix} \right\} O_8$.
„ das saure Silbersalz, bei 100° getr.	$AgO, HO, C_{12} \left\{ \begin{matrix} H \\ Br \end{matrix} \right\} O_8$.
Aetherkomensäure, krystallisirt	$HO, C_4 H_5 O, C_{12} H_2 O_8$.
„ Ammoniaksalz	$NH_4 O, C_4 H_5 O, C_{12} H_2 O_8$.
Komenaminsäure, krystallisirt,	$HO, C_{12} H_4 NO_7 + 4\, HO$.
„ bei 100° getr.,	$HO, C_{12} H_4 NO_7$.
„ Ammoniaksalz,	$NH_4 O, C_{12} H_4 NO_7$.
„ Barytsalz, mit saurer Reaction, bei 100° getr.	$BaO, C_{12} H_4 NO_7 + 2\, HO$.
„ Barytsalz, mit neutr. Reaction, bei 100° getr.	$BaO, C_{12}H_4NO_7 + BaO, HO$.

Prüfung des Braunsteins und Chlorkalks auf deren Gehalt an Mangansuperoxyd und wirksames Chlor;

von Dr. *L. Müller*.

Bei wenig in der Technik Anwendung findenden Substanzen sind so viel Prüfungsmethoden vorhanden, wie für den Braunstein, und doch wird der Techniker gerade bei dessen Untersuchung den Mangel einer solchen Methode empfinden, die mit leichter Ausführbarkeit einen hinreichenden Grad von Genauigkeit verbindet. Verf. dieses glaubt durch Aufstellung folgender Prüfungsmethode diesem Mangel abgeholfen zu haben. Es gründet sich dieselbe auf die Eigenschaft des Zinnchlorürs, eine Menge von Körpern zu reduciren, Oxyde in Oxydule, Chloride in Chlorüre und namentlich auch das Eisenchlorid in Eisenchlorür

überzuführen, während es selbst, ganz oder theilweise in Zinnchlorid übergeht. — Es ist leicht, sich von dieser Wirkung des Zinnchlorürs auf das Eisenchlorid durch den Farbenwechsel zu überzeugen, welchen eine Auflösung des letzteren auf Zuthun einer Auflösung des ersteren erleidet : die braune, braungelbe und gelbe Farbe des Eisenchlorids verschwindet successive und man erhält eine farblose oder schwach grün gefärbte Flüssigkeit, in welcher das Eisen als Chlorür enthalten ist. Es kann dieser Farbenwechsel noch mehr in die Augen fallend gemacht werden, wenn man der Auflösung von Eisenchlorid vor dem Versuch einige Tropfen einer Auflösung von Rhodankalium (Schwefelcyankalium) zusetzt; es bildet sich hierbei Rhodaneisen, welches der Flüssigkeit eine tief dunkelrothe Färbung ertheilt, welche verschwindet, sobald eine hinreichende Menge Zinnchlorür hinzugesetzt worden ist.

Es ist nun klar und wurde bereits von Prof. Schulze in Rostock darauf aufmerksam gemacht, dafs dieses gegenseitige Verhalten von Zinnchlorür und Eisenchlorid dazu benutzt werden kann, um Auflösungen des einen Salzes durch eine solche des anderen, deren Salzgehalt bekannt ist, zu analysiren; denn damit nach dem Versuch nur Zinnchlorid und Eisenchlorür vorhanden sey, mufs ein ganz bestimmtes Mengenverhältnifs von Zinnchlorür und Eisenchlorid vor dem Versuch stattgefunden haben. Es entsteht nämlich aus :

$$\text{Sn}\,\text{Cl} \text{ und } \text{Fe}^2\,\text{Cl}^3$$

$$\text{Sn}\,\text{Cl}^2 \text{ „ } \text{Fe}^2\,\text{Cl}^2 = 2\,\text{Fe}\,\text{Cl}, \text{ oder}$$

1178,574 Zinnchlorür und 1990,894 Eisenchlorid geben 1624,854 Zinnchlorid und 1547,614 Eisenchlorür.

Um nun aus diesem Verhalten von Zinnchlorür und Eisenchlorid für die Braunsteinprobe einen Vortheil zu ziehen, konnte auf zweierlei Weise verfahren werden. Erstens nämlich konnte man eine Auflösung von Eisenchlorür durch das mittelst Salzsäure aus dem zu prüfenden Braunstein entwickelte Chlor in

Eisenchloridauflösung überführen und in dieser das gebildete Eisenchlorid mittelst einer Auflösung von Zinnchlorür von gegebenem Gehalt an letzterem bestimmen, welcher Weg sich jedoch nicht als anwendbar erwies, da das Chlor von einer Eisenchlorürauflösung nicht schnell genug absorbirt wird, um jedem Verluste vorzubeugen. Oder zweitens es konnte das entwickelte Chlor durch eine Auflösung von Zinnchlorür geleitet und das erzeugte Zinnchlorid mittelst einer bekannten Eisenchloridauflösung bestimmt werden, und diese zweite Methode hat sich als vollkommen practisch bewährt, indem das Chlor von einer Zinnchlorürauflösung rasch und vollständig absorbirt wird.

Der Gang der Untersuchung ist nun folgender: Eine von Salpetersäure so wie von Chlor freie Eisenchloridauflösung wird genau auf ihren Eisenchloridgehalt geprüft, indem man aus 50 CC. Auflösung das Eisen nach bekannter Methode mittelst Ammoniak ausfällt und als Eisenoxyd bestimmt. Eine solche chemisch genau dargestellte und analysirte Eisenchloridauflösung ist, wie wir bald sehen werden, nur für das erste Mal erforderlich. — Man löst darauf Zinnchlorür in Wasser auf und setzt der Auflösung so viel Chlorwasserstoffsäure zu, dafs dieselbe vollkommen klar wird. Von dieser Zinnchlorürlösung wird alsdann aus einer Bürette so lange tropfenweis zu 50 CC. Eisenchloridauflösung, welcher man einige Tropfen Rhodankalium zugefügt hat, gegossen, bis die Färbung verschwindet. Man erfährt hierdurch den Gehalt der Zinnchlorürauflösung an Zinnchlorür; denn gesetzt, die Eisenchloridauflösung enthalte in 50 CC. 19,9 Grm. Eisenchlorid, so würden in den verbrauchten Graden der Zinnchlorürflüssigkeit 11,78 Zinnchlorür enthalten seyn. Diese Berechnung des Gehaltes der Zinnchlorürauflösung hat man indefs bei der Prüfung des Braunsteins nicht nöthig, wenn nur die Anzahl der Grade, die zur Reducirung einer bestimmten Menge Eisenchlorid in Chlorür erforderlich ist, bekannt sind; bei dem Bestreben jedoch der Zinnchlorürauflösung, durch Aufnahme von

Sauerstoff ein basisches Salz zu bilden, welches sich niederschlägt, ist es allerdings unerläſslich, die Zinnauflösung vor jeder Braunsteinuntersuchung zu prüfen. Nach dieser Voruntersuchung wird die doppelte Quantität Zinnchlorürauflösung in ein Rohr gegossen, welches in 200 halbe Theile getheilt ist, das Rohr etwa bis 90 mit Wasser nachgefüllt und alsdann das aus einer bestimmten Menge des zu untersuchenden Braunsteins entwickelte Chlor hindurchgeleitet. — Die Quantität des zur Prüfung anzuwendenden Braunsteins richtet sich nach der Concentration der Eisenchloridauflösung, und zwar hat man stets so viel Braunstein zur Untersuchung anzuwenden, daſs, wäre derselbe reines Mangansuperoxyd, er ebensoviel Chlor entwickeln würde, als von 50 CC. Eisenchloridauflösung bei deren Uebergang in Eisenchlorür an das Zinnchlorür abgegeben werden. Oder da 1 M. G. Eisenchlorid ($Fe^2 Gl^3$) 1 M. G. Chlor abgiebt, um in Eisenchlorür überzugehen, ferner 1 M. G. Mangansuperoxyd (MnO^2) ebenfalls 1 M. G. Chlor zu entwickeln im Stande ist, so müssen die Quantitäten Eisenchlorid und Braunstein stets in dem einfachen Verhältniſs ihrer Mischungsgewichte zu einander stehen. Enthalten mithin 50 CC. Eisenchloridlösung a Grm. Eisenchlorid, so hat man :

$$1990{,}894 : 544{,}684 = a : x$$

$$x = \frac{544{,}684 \cdot a}{1990{,}894} = 0{,}274\ a$$

als die zur Untersuchung anzuwendende Quantität Braunstein. Es wird diese Quantität Braunstein in einem kleinen Glaskolben, in dessen Halse mittelst eines gut schlieſsenden Korkes ein Gasleitungsrohr befestigt ist, mit der nöthigen Menge Salzsäure übergossen, im Sandbade mäſsig erwärmt und das sich entwickelnde Chlor in die Zinnchlorürauflösung geleitet; nach vollendeter Chlorentwickelung das Gasleitungsrohr aus der Zinnchlorürlösung entfernt, diese bis zum hundertsten Theilstrich aufgefüllt und nun untersucht, wie viel Theile dieser der Ein-

wirkung des Chlors ausgesetzt gewesene Zinnsolution nöthig sind, um wiederum 50 CC. Eisenchloridauflösung (nach Zusatz einiger Tropfen Rhodankalium) in Eisenchlorürlösung überzuführen. — Wie man aus den verbrauchten Theilen dieser veränderten Zinnsolution den Procentgehalt des Braunsteins an Mangansuperoxyd zu berechnen im Stande ist, ergiebt sich leicht aus folgender Betrachtung: Da nämlich diese Zinnsolution ursprünglich doppelt so viel Zinnchlorür enthält, als zur Reducirung des in 50 CC. enthaltenen Eisenchlorids erforderlich war, so ist zunächst ersichtlich, dafs der Braunstein 0 pC. oder gar kein Mangansuperoxyd enthielte, wenn von der veränderten Zinnsolution die Hälfte oder 50 Theile verbraucht würden; werden jedoch mehr erfordert, so rührt das daher, dafs durch das entwickelte Chlor ein Theil des Zinnchlorürs in Zinnchlorid übergeführt, die Auflösung mithin in Bezug auf das Zinnchlorür eine verdünntere geworden ist, und es ist eben so einleuchtend, dafs verbrauchte 100 Theile auch 100 pC. Mangansuperoxyd entsprechen. Wie viel Procente Mangansuperoxyd aber durch die zwischen 50 und 100 liegenden Theile ausgedrückt werden, ergiebt sich durch einfache Rechnung. Es sey n die Zahl der verbrauchten Theile, so enthalten diese nun eben so viel Zinnchlorür als 50 Theile der unveränderten Solution, und der Gehalt an Zinnchlorür in der veränderten verhält sich zu dem in der unveränderten wie 50 zu n, oder jener ist gleich $\frac{50}{n}$ von diesem, mithin beträgt die Quantität des gebildeten Zinnchlorids $\frac{n-50}{n}$ oder in Procenten des ganzen Gehaltes $100\,\frac{n-50}{n}$; da jedoch die Quantität des angewendeten Braunsteins im besten Falle nur die Hälfte des Zinnchlorürs in Zinnchlorid überführen könnte, hat man auch die Quantität des gebildeten Zinnchlorids als Procente der halben Zinnsolution zu berechnen und erhält für diese $200\,\frac{n-50}{n}$, welches zu gleicher Zeit die Procente von Man-

gansuperoxyd sind. Sind also z. B. 62,5 Theile der veränderten Zinnsolution verwendet worden, um 50 CC. Eisenchloridauflösung in Eisenchlorürlösung überzuführen, so enthält der Braunstein $200 \cdot \frac{62{,}5 - 50}{62{,}5} = 200 \cdot \frac{12{,}5}{62{,}5} = 40$ Procent Mangansuperoxyd. Folgende Tabelle überhebt dieser Rechnung in den einzelnen Fällen.

Tabelle,

welche den Gehalt eines Braunsteins an Mangansuperoxyd in Procenten angiebt, wenn die zur Prüfung angewandten Quantitäten sich verhalten wie : 1990,894 Eisenchlorid : 2357,148 **Zinnchlorür : 544,684 Braunstein.**

Verbrauchte Grade der Zinnauflösung.	Procente an Mangansuperoxyd.	Verbrauchte Grade der Zinnauflösung.	Procente an Mangansuperoxyd.	Verbrauchte Grade der Zinnauflösung.	Procente an Mangansuperoxyd.	Verbrauchte Grade der Zinnauflösung.	Procente an Mangansuperoxyd.
50	0,00	62,5	40,00	75	66,66	87,5	85,70
50,5	1,98	63	41,26	75,5	67,54	88	86,36
51	3,92	63,5	42,50	76	68,42	88,5	87,00
51,5	5,84	64	43,75	76,5	69,28	89	87,64
52	7,68	64,5	44,96	77	70,12	89,5	88,26
52,5	9,52	65	46,14	77,5	70,96	90	88,88
53	11,32	65,5	47,32	78	71,78	90,5	89,50
53,5	13,14	66	48,48	78,5	72,60	91	90,10
54	14,82	66,5	49,62	79	73,40	91,5	90,70
54,5	16,50	67	50,74	79,5	74,20	92	91,30
55	18,18	67,5	51,84	80	75,00	92,5	91,88
55,5	19,82	68	52,94	80,5	76,02	93	92,46
56	21,42	68,5	54,00	81	76,54	93,5	93,06
56,5	23,00	69	55,06	81,5	77,32	94	93,62
57	24,56	69,5	56,10	82	78,04	94,5	94,18
57,5	26,08	70	57,14	82,5	78,78	95	94,72
58	27,58	70,5	58,14	83	79,52	95,5	95,28
58,5	29,06	71	59,14	83,5	80,24	96	95,82
59	30,50	71,5	60,14	84	80,94	96,5	96,38
59,5	31,92	72	61,10	84,5	81,42	97	96,90
60	33,32	72,5	62,20	85	82,34	97,5	97,42
60,5	34,70	73	63,00	85,5	83,04	98	97,94
61	36,06	73,5	63,94	86	83,72	98,5	98,46
61,5	37,38	74	64,86	86,5	84,38	99	98,98
62	38,70	74,5	65,76	87	85,28	99,5	99,50
						100	100,000

Die Ausführung dieser Prüfung des Braunsteins ist so einfach und ihre Vorzüge allen übrigen gegenüber sind so in die Augen fallend, dafs ein besonderer Hinweis darauf überflüssig erscheint *), und möge daher hier nur noch bemerkt werden, dafs die umständliche Analyse der Eisenchloridauflösung auch nur für den Beginn derartiger Untersuchungen erforderlich ist. Hat man nämlich nur eine Eisenchloridauflösung von bekannter Zusammensetzung, so kann man mittelst derselben leicht den Gehalt an Eisenchlorid einer zweiten Auflösung bestimmen, indem man ganz einfach gleiche Quantitäten von beiden mit derselben Zinnsolution in Eisenchlorür verwandelt; die Quantitäten Eisenchlorid verhalten sich direct wie die nöthigen Quantitäten Zinnsolution. Hat man hierbei wieder 50 CC. Eisenchloridauflösung angewendet, so hat man die in der neuen Auflösung gefundene Menge Eisenchlorid nur mit 0,274 zu multipliciren, um die zur Untersuchung zu nehmende Quantität Braunstein zu erhalten.

Wir wenden uns nun zur Anwendung des Zinnchlorürs zur Untersuchung des Chlorkalks auf dessen Gehalt an wirksamem Chlor. Nach dem, was vorangegangen, wird es erlaubt seyn, uns hier sehr kurz zu fassen. Es wird wiederum eine Zinnchlorürauflösung mittelst einer bekannten Eisenchloridauflösung geprüft, die doppelte Quantität, welche nöthig war, um 50 CC. Eisenchloridlösung in Eisenchlorürlösung zu verwandeln, in ein

---

*) Die Methode des Herrn Verfassers, den Gehalt an Hyperoxyd in Braunstein zu bestimmen, ist sinnreich und genau und mag für manche Fälle Anwendung finden; sie hat aber vor den gewöhnlichen Prüfungsmethoden, namentlich vor den der Herren Will und Fresenius, keine Vorzüge; sie übertrifft sie weder an Einfachheit noch Genauigkeit. Was die Bestimmung des Gehalts an bleichendem Chlor im Bleichkalk betrifft, so giebt eine titrirte Eisenoxydullösung, deren Gehalt an Eisenoxydul man nach dem Zusatz einer bekannten Menge Bleichkalklösung mittelst der Marguerite'schen Methode bestimmt, bei gröfserer Einfachheit noch genauere Resultate. D. R.

100theiliges Rohr gegossen und dasselbe zunächst mit der Auflösung einer bestimmten Quantität Chlorkalk und endlich mit Wasser bis 100 aufgefüllt. Das sonst bleichende Chlor bewirkt hier die Bildung von Zinnchlorid, dessen Quantität wiederum leicht durch die Eisenchloridauflösung ermittelt wird. — Der Chlorkalk, selbst der beste, enthält nicht über 30 Procent wirksames Chlor, jedoch ist in folgender Tabelle ein Chlorkalk von 50 pC. vorausgesetzt, theils um dieselbe auch für andere Bleichsalze brauchen zu können, theils um gerade für die zwischen 20 und 30 liegenden Procente passende Angaben zu erhalten; 443,28 Chlor mufsten demnach als 50 pC. betrachtet und daraus die Menge Chlorkalk berechnet werden, welche eine gleiche Quantität Zinnchlorür in Chlorid zu verwandeln vermag, wie 1990,894 Eisenchlorid, woher die Zahl 886,56. Die Quantität des jedesmal anzuwendenden Chlorkalks berechnet sich mithin aus der Menge a des in 50 CC. enthaltenen Eisenchlorids mittelst der Proportion

$$1990{,}894 : 886{,}56 = a : x$$

$$x = \frac{886{,}56}{1990{,}894}\,a = 0{,}446\,a.$$

Aus dem gewählten Mengenverhältnifs der einzelnen Substanzen ist nun wieder ersichtlich, dafs bei der Prüfung der gemischten Auflösung von Zinnchlorür und Chlorkalk durch 50 CC. Eisenchloridauflösung 50 Theile 0 und 100 Theile 50 Procenten Chlor entsprechen, die Berechnung aber der Procente aus dem Verbrauch von Theilen zwischen 50 und 100 geschieht einfach aus der Formel

$$100\,\frac{n - 50}{n}.$$

In folgender Tabelle ist diese Rechnung für jeden einzelnen Theil ausgeführt:

Tabelle,

welche den Gehalt eines Chlorkalks an wirksamem Chlor in Procenten angiebt, wenn die zur Prüfung angewandten Quantitäten sich verhalten wie :
1990,894 Eisenchlorid : 2357,148 Zinnchlorür : 886,56 Chlorkalk.

Verbrauchte Grade der Zinnauflösung.	Procente an wirksamem Chlor.	Verbrauchte Grade der Zinnauflösung.	Procente an wirksamem Chlor.
50	0	76	34,210
51	1,960	77	35,065
52	3,846	78	35,897
53	5,660	79	36,708
54	7,407	80	37,500
55	9,090	81	38,271
56	10,714	82	39,024
57	12,280	83	39,759
58	13,793	84	40,476
59	15,254	85	41,176
60	16,666	86	41,860
61	18,032	87	42,528
62	19,354	88	43,181
63	20,634	89	43,820
64	21,875	90	44,444
65	23,076	91	45,054
66	24,242	92	45,760
67	25,373	93	46,236
68	26,470	94	46,808
69	27,536	95	47,368
70	28,571	96	47,916
71	29,577	97	48,453
72	30,555	98	48,979
73	31,506	99	49,494
74	32,432	100	50,000
75	33,333		

Ueber eine neue Verbindung des Terpenthinöls;
von *A. Sobrero* *).

Das feuchte Terpenthinöl absorbirt unter dem Einfluſs des Lichts rasch den Sauerstoff. Es bildet sich eine krystallinische

*) Compt. rend. XXXIII, 66.

Verbindung, deren Zusammensetzung sich durch keine der Formeln ausdrücken läfst, welche den bis jetzt bekannten Terpenthinölhydraten zukommen.

Um diese Verbindung zu erhalten, stürzt man über Wasser einen damit gefüllten Ballon um, und füllt ihn zu vier Fünftheilen mit Sauerstoff, dann bringt man eine hinreichende Quantität Terpenthinöl hinein, so dafs dieses eine etwa ½ Centimeter hohe Schicht in dem Ballon bildet. Man setzt den so vorgerichteten Apparat der Einwirkung des directen Lichtes aus. Bald sieht man auf der inneren Fläche des Ballons, welche nicht durch das Wasser berührt wird, sich eine krystallinische Substanz bilden, in Form kleiner prismatischer Nadeln, deren Volum merklich zunimmt und die in einigen Tagen 1 Centimeter und darüber lang werden. Zu gleicher Zeit steigt die Flüssigkeit in dem Ballon, welcher sich vollkommen anfüllen würde, wenn man nicht zur Vorsicht eine Vorrichtung anbrächte, durch welche die Luft in dem Maafse, als die Absorption vor sich geht, eindringen kann.

Richtet man mehrere Ballons in der beschriebenen Weise vor, so kann man eine ziemlich beträchtliche Quantität dieser krystallinischen Substanz erhalten.

Um dieselbe loszumachen und zu reinigen, hebt man die Ballons über das Wasser, in welches sie tauchten, und nachdem das Wasser und das Oel aus ihnen ausgeflossen ist, giefst man etwas Alkohol hinein, welcher die Krystalle rasch auflöst; die vereinigten Lösungen lassen bei dem Verdampfen die krystallinische Substanz mit etwas Terpenthinöl verunreinigt zurück. Man reinigt sie durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol und aus Wasser.

Diese Substanz ist geruchlos, löslich in Alkohol, in Aether und in Wasser. Aus der siedenden wässerigen Lösung krystallisirt sie in langen, sternförmig gruppirten Prismen.

Diese Substanz zersetzt sich bei dem Sieden mit Wasser, welches mit Schwefelsäure schwach angesäuert ist, und giebt ein flüchtiges Product von starkem Geruch, welcher an den des Terpenthinöls und des Camphers erinnert. Nach diesem Kennzeichen kann man diese Substanz nicht mit dem Terpenthinölhydrat von Wiggers verwechseln, welches bei derselben Zersetzung einen flüchtigen, ölartigen, nach Hyacinthen riechenden Körper giebt.

Die Zusammensetzung dieser Substanz ist

Kohlenstoff	70,58	20	Aequivalente
Wasserstoff	10,58	18	„
Sauerstoff	18,84	4	„
	100,00.		

Die Formel derselben wäre also

$$C_{20}\ H_{18}\ O_2 + 2\ HO.$$

Ich hoffe, in einiger Zeit eine ausführlichere Untersuchung dieser Substanz mittheilen zu können.

Ueber eine neue Quecksilberverbindung; von *Sobrero* und *Selmi* *).

Bereitet man eine Lösung von Quecksilberchlorid in 40grädigem Alkohol und fällt mittelst einer alkoholischen Kalilösung, so dafs die Flüssigkeit stark alkalisch wird, so erhält man einen gelben Niederschlag, welcher keineswegs Quecksilberoxyd ist, sondern eine Verbindung von Quecksilber mit Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Dieser Niederschlag ist amorph und unlöslich in Wasser und in Alkohol; man kann ihn waschen, um ihn von dem überschüssigen Kali und Chlorkalium zu befreien.

*) Compt. rend. XXXIII, 67.

Bei der Bereitung dieses Körpers thut man wohl, eine Temperatur von etwa + 50° anzuwenden. Die Verbindung erhält sich bei gewöhnlicher Temperatur; sie kann ohne Zersetzung eine Temperatur ertragen, die wir nicht genauer bestimmten, aber welche nicht weit von 200° entfernt zu seyn scheint; stärker erhitzt wird sie schwach orangefarbig, und zersetzt sich dann plötzlich mit einer heftigen Detonation, wobei sie vollständig in gasförmige Producte, ohne Rückstand, zerlegt wird. Damit die Verbindung die Fähigkeit, in der beschriebenen Weise zu detoniren, besitze, mufs man die Bereitung mit Beachtung der oben angeführten Umstände vornehmen; würde man die Bereitung bei niedriger Temperatur vornehmen oder nicht hinlänglich viel Kali zusetzen, so würde man Niederschläge erhalten, welche weniger stark detoniren und einen Rückstand von Quecksilberoxyd hinterlassen. Dem directen Lichte ausgesetzt, schwärzt sich dieser Körper sehr rasch.

Erwärmt man diesen Körper, wenn er noch feucht ist, in einer Glasröhre, so zersetzt er sich weniger heftig und liefert metallisches Quecksilber, Wasser und Essigsäure.

In Salzsäure löst sich dieser Körper vollständig, selbst in der Kälte; er liefert bei dieser Zersetzung eine flüchtige Substanz von stechendem, reizendem, ganz eigenthümlichem Geruch, welcher auf die Kehle in einer Weise wirkt, die an Blausäure erinnert. Man kann diese flüchtige Substanz für sich darstellen, indem man das Gemenge destillirt; man erhält sie dann mit Salzsäure gemischt. Wir haben die Zusammensetzung dieser flüchtigen Substanz noch nicht untersucht, aber wir beobachteten, dafs auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd sich aufser dem Niederschlag von Chlorsilber eine lösliche Verbindung bildet, welche sehr schöne, durchsichtige Krystalle bildet.

Schwefelsäure löst die in Rede stehende Quecksilberverbindung, und bildet krystallinische Substanzen. — Salpetersäure löst sie gleichfalls; die salpetersaure Lösung giebt auf Zusatz

von Aetzkali einen aschgrauen Niederschlag, welcher bei Behandlung mit Salzsäure eine flüchtige Substanz von demselben Geruche liefert, wie der bei Behandlung der ursprünglichen Quecksilberverbindung mit Salzsäure sich bildende. — Essigsäure löst die Quecksilberverbindung fast vollständig; die Lösung giebt bei dem Abdampfen eine krystallinische Substanz.

Die in Rede stehende Quecksilberverbindung treibt bei dem Kochen mit einer Lösung von Chlorammonium das Ammoniak aus; es bildet sich zugleich ein löslicher, krystallisirbarer Körper. Eine krystallinische Substanz erhält man auch, indem man jene Substanz mit einer Lösung von Quecksilberchlorid sieden läfst.

Obgleich wir bis jetzt keine bestimmten Anhaltspunkte für die Zusammensetzung dieser sonderbaren Verbindung erhalten konnten, können wir doch schon jetzt behaupten, dafs sie Quecksilber, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthält, und dafs diese drei letztern Elemente sich nicht in dem Verhältnifs darin befinden, wie in dem Alkohol, sondern dafs der Wasserstoff in viel geringerer Menge vorhanden ist; ferner, dafs diese Verbindung sich wie eine sehr starke Basis verhält, und sich nicht nur mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Essigsäure, sondern auch mit noch mehreren andern Säuren verbindet.

Bei unsern Untersuchungen, wo wir die Reactionen in verschiedener Weise vervielfältigten, erhielten wir noch Quecksilberverbindungen, deren Geschichte sich an die der oben beschriebenen anknüpft. So erhält man einen von dieser verschiedenen Körper, indem man eine sehr schwache Kalilösung langsam einer siedenden Lösung von Quecksilberchlorid zusetzt, u. s. w.

Bereitet man eine Lösung von Quecksilber in Salpetersäure, verjagt alle salpetrigen Producte durch anhaltendes Kochen, und setzt diese Lösung zu 36grädigem Alkohol, in demselben Verhältnisse wie man es zur Darstellung des Knallquecksilbers anwendet, so tritt nicht sofort eine Reaction ein, vorausgesetzt, dafs der Zusatz unter 100° vorgenommen wird; erhitzt man

aber die Mischung auf 100°, so entsteht augenblicklich eine weifse krystallinische Verbindung, deren Bildung fortdauert, wenn man auch nicht mehr erhitzt. Diese Reaction, so rasch sie vor sich geht, ist von keiner Gasentwicklung begleitet. Der Niederschlag enthält Quecksilberoxyd, Salpetersäure, Kohlenstoff und Wasserstoff; bei Behandlung mit Salzsäure liefert er einen flüchtigen Körper von demselben Geruch, wie ihn die im Anfang dieser Mittheilung beschriebene Verbindung bei Behandlung mit Salzsäure entwickelt.

Es läfst sich voraussehen, dafs man durch ähnliche Verfahren, wie die hier beschriebenen, analoge Verbindungen erhalten wird, indem man statt des gewöhnlichen Alkohols den Amyl- oder Methylalkohol u. a., und statt des Quecksilbers andere Metalle, Silber u. a. anwendet.

Ueber salpetersaures Aethyl-Quecksilberoxyd;

von *Ch. Gerhardt.*

Es gelang mir nicht, vermittelst des von Sobrero und Selmi angegebenen Verfahrens das gelbe detonirende Oxyd *) darzustellen; ich glaube übrigens auch nicht, dafs dieses Verfahren ein für die Analyse hinlänglich reines Product liefern kann.

Hingegen habe ich mit Leichtigkeit das eigenthümliche Salz erhalten, welches sich bei der Mischung von Alkohol mit salpetersaurem Quecksilberoxyd bildet. Es hat eine sehr merkwürdige Zusammensetzung, wie aus Folgendem hervorgeht.

Das salpetersaure Quecksilberoxydul wirkt auf Alkohol nicht ein. Mischt man eine saure Lösung von salpetersaurem Queck-

---

*) Vgl. den vorhergehenden Aufsatz.

silberoxydul mit 36grädigem Alkohol und erwärmt die Mischung, so scheidet sich basisch-salpetersaures Quecksilberoxydul in weifsen Krystallen aus, welche nichts Organisches enthalten.

Mischt man Alkohol mit einer sehr concentrirten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, so bildet sich in der Kälte ein amorpher weifser Niederschlag von basisch-salpetersaurem Quecksilberoxyd; enthält das Quecksilbersalz überschüssige Salpetersäure, so tritt in der Kälte kein Niederschlag ein. Aber bei dem Erwärmen scheidet sich, noch ehe die Flüssigkeit zu sieden beginnt, ein weifses krystallinisches Salz ab, dessen Bildung auch ohne weitere Erwärmung fortdauert. Diefs ist das von Sobrero und Selmi beobachtete Salz.

Unter dem Mikroscop zeigt dasselbe eine sehr characteristische Form; es bildet sechsspitzige Sterne, oder hexagonale Tafeln, welche an den Rändern in der Weise schattirt sind, dafs inwendig ähnliche Sterne sich zeigen, deren Spitzen in den Ecken der Tafeln ausmünden.

Es ist unlöslich in Wasser und in Alkohol. Bei dem Erhitzen in einer kleinen Röhre zersetzt es sich rasch unter Explosion, ohne dafs es indefs dabei detonirte.

Ueber Schwefelsäure getrocknet ergab es bei der Analyse

	gefunden			berechnet
Kohlenstoff	2,7	2,9	2,9	3,1
Wasserstoff	0,4	0,3	0,3	0,3
Quecksilber	78,4	—	—	78,3
Stickstoff	3,3	—	—	3,6.

Die gefundenen Zahlen stimmen mit der Formel

$$NO_5, HgO + NO_5, C_4 Hg_5 O + 2 aq.$$

Diese Formel wird bestätigt durch die Gleichung :

$$2 (NO_5, 3 HgO) + C_4 H_6 O_2 = \text{dem neuen Salz} + 4 HO.$$

Dafs dieses Salz ein Quecksilberoxyd-, und nicht ein Quecksilberoxydulsalz ist, wird dadurch bewiesen, dafs es sich in Salzsäure vollständig auflöst, ohne eine Spur von Queck-

silberchlorür zu hinterlassen; allerdings entwickelt es dabei jene riechende Substanz, von welcher Sobrero und Selmi sprechen. Die salzsaure Lösung wird durch Kali gelb gefällt.

Giefst man concentrirte Kalilösung über das neue Salz, so färbt es sich grau; durch Kochen damit wird es selbst schwarz, ohne dafs es jedoch vollständig zersetzt würde. Die schwarze Substanz ist immer mit Krystallen gemengt, so lange auch das Kochen fortgesetzt wird. Die schwarze Substanz löst sich nicht mehr in Salzsäure, ohne dafs sich viel Quecksilberchlorür bilde. Durch Kali wird also das Salz sehr wesentlich verändert.

Ammoniak übt eine ähnliche Einwirkung aus.

Man findet übrigens viel salpeters. Quecksilberoxydul in der alkoholischen Lösung, aus der sich das neue Salz abgeschieden hat. Oft scheidet sich sogar Quecksilberoxydulsalz in kleinen Nadeln aus, nachdem man das neue Salz durch Decantiren getrennt hat. Die Bildung von Quecksilberoxydulsalz beruht wahrscheinlich auf secundären Einwirkungen, denn die Mischung von Alkohol und Quecksilberchlorid zeigt nach dem Erwärmen, wenn gleich bei der Einwirkung sich kein Gas entwickelt, einen starken Geruch nach Aldehyd.

Ich bemerke noch, dafs das neue Salz durch Schwefelwasserstoff verändert wird, wobei sich aufser Schwefelquecksilber ein Körper bildet, welcher den characteristischen Geruch des Mercaptans besitzt. Man mufs defshalb bei der Bestimmung des Quecksilbers zuerst den Gehalt an organischer Materie zerstören, indem man das Salz mit etwas Salpetersalzsäure kocht, zur Trockne abdampft, und mit Wasser behandelt. Vernachlässigt man diese Vorsichtsmafsregel, so erhält man bei der Analyse 1 bis 2 Procent Quecksilber zu viel, indem das auf dem Filter gesammelte Schwefelquecksilber nicht rein ist.

Die Zusammensetzung des neuen Salzes leitet zu der Annahme, dafs das detonirende Oxyd Sobrero und Selmi's

Quecksilberäthyloxyd ist, d. h. Alkohol, welcher Quecksilber an der Stelle von Wasserstoff enthält.

Die schlagende Analogie, welche zwischen den Einwirkungsproducten von Alkohol und von Ammoniak, zwischen den Aethern und den Amiden besteht, würde sich also auch in diesem Falle zeigen. Man weifs in der That, dafs das Quecksilberammoniumoxyd gleichfalls detonirt und eigenthümliche Salze bildet.

Paris d. 20. September 1851.

Notiz über das Vorkommen des Kreatinins im Kälberharn;

von *N. Socoloff.*

In dem Bande LXXVIII, S. 243 dieser Annalen habe ich analytische Data über die Anwesenheit des Kreatinins im Pferdeharne mitgetheilt. Um nun das Vorkommen des ersteren auch bei Gegenwart von Allantoïn nachzuweisen, unterwarf ich, auf Veranlassung von Hrn. Prof. v. Liebig, den Kälberharn einer Untersuchung.

Der aus frisch aus dem Schlachthause übersendeten Blasen entnommene Harn wurde im Wasserbade stark eingedampft, vom gebildeten amorphen Niederschlage heifs filtrirt und einige Tage zur Krystallisation hingestellt. Die Krystallmasse, aus Allantoïn nebst einer sehr grofsen Menge mikrokosmischen Salzes bestehend, wurde aufs Filter geworfen und einige Zeit mit kaltem Wasser ausgewaschen. Der weifse Rückstand, heifs gelöst und erkalten gelassen, gab völlig weifse, aus reinem Allantoïn bestehende Krystalle, was folgende Analyse zeigt:

Die Krystalle verloren bei 100° nur Spuren von Wasser.

Eine Portion mit Kupferoxyd verbrannt lieferte ein Gasgemenge bestehend aus 1428 Vol. Kohlensäure auf 740 Vol. Stickstoff, also im Verhältnifs von 2 Kohlensäure zu 1,04 Stickstoff *).

Ferner gaben 0,3824 Grm. bei 100° C. getrockneter Substanz, mit Kupferoxyd und überchlorsaurem Kali verbrannt, 0,4242 Grm. Kohlensäure und 0,1354 Grm. Wasser. Auf 100 Theile berechnet stimmen diese Analysen vollkommen mit der Formel des Allantoïns, was folgende Zusammenstellung zeigt :

	berechnet		gefunden
8 C	48	30,38	30,25
4 N	56	35,44	—
6 H	6	3,80	3,93
6 O	48	30,38	—
	158	100,00.	

Weingeist fällte aus der vom Allantoïn abfiltrirten Mutterlauge die schwefelsauren Salze, Schleimsubstanz und den gröfsten Theil der phosphorsauren Salze; sehr viel Farbstoff wurde zugleich mit niedergeschlagen. Die abfiltrirte Flüssigkeit war zwar noch ziemlich stark gefärbt, aber klar und durchsichtig. Der Rest der Phosphorsäure wurde durch Chlorcalcium gefällt, und dem Filtrate etwas ganz concentrirte Chlorzinklösung zugesetzt. Es bildete sich bald ein Niederschlag, der noch einige Tage stark zunahm, besonders nachdem die Flüssigkeit vorher geschüttelt

*)

II. Rohr	172 CO_2	und	92	N.
III. „	220 „	„	114	„
IV. „	166 „	„	88	„
V. „	158 „	„	82	„
VI. „	198 „	„	102	„
VII. „	210 „	„	106	„
VIII. „	186 „	„	94	„
IX. „	118 „	„	62	„
	1428 CO_2	und	740	N.

$CO_2 : N = 2 : 1,04.$

worden war. Da Chlorzinkkreatinin in Chlorzinklösung viel löslicher als in reinem Wasser ist, so wurde so lange Chlorzink in kleinen Portionen zugesetzt, als eine Probe der Flüssigkeit noch damit einen Niederschlag gab. Die von den Krystallen abfiltrirte Flüssigkeit gab, durch Abdampfen eingeengt, nach längerem Stehen noch eine grofse Menge Substanz.

Die ganze Portion, nach Behandlung mit Bleioxydhydrat und Abdampfen, hat einige Gramme Kreatinin gegeben in Gestalt von verhältnifsmäfsig sehr grofsen vollkommen farblosen Krystallen. Die beiden ersten Krystallisationen waren vollkommen weifs, selbst ohne Behandlung mit Thierkohle, mit deren Hülfe der Rest entfärbt werden mufste.

Eine Portion mit Kupferoxyd verbrannt lieferte ein Gasgemenge bestehend aus 1492 Vol. Kohlensäure auf 562 Vol. Stickstoff, also Kohlensäure zu Stickstoff wie 8 : 3,01 *).

1) 0,3566 Grm. lufttrockner Substanz verloren bei 100° 0,0438 Grm. Wasser = 12,28 pC.

2) 0,4726 Grm. lufttrockner Substanz verloren bei 100° 0,0576 Grm. Wasser = 12,19 pC.

3) 0,4022 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,5394 Grm. CO_2 und 0,2536 Grm. Wasser.

Auf 100 Theile berechnet sind im Folgenden diese Zahlen mit den aus der Formel berechneten zusammengestellt :

---

*)

II.	Rohr	208	CO_2	und	82 N.
III.	„	210	„	„	78 „
IV.	„	216	„	„	80 „
V.	„	210	„	„	80 „
VI.	„	216	„	„	80 „
VII.	„	218	„	„	82 „
VIII.	„	214	„	„	80 „
		1492	CO_2	und	562 N.

CO_2 : N = 8 : 3,01.

	berechnet		gefunden
8 C	48	36,64	36,58
3 N	42	32,06	—
9 H	9	6,87	7,01
4 O	32	24,43	—
	131	100,00.	

Die lufttrockne Substanz besitzt hiernach die Formel : $C_8\ N_3\ H_9\ O_4 + 2\ HO$. Die beiden Wasseratome entsprechen :

	berechnet		gefunden 1.	gefunden 2.
$C_8\ N_3\ H_9\ O_4$	131	87,92	—	—
2 HO	18	12,08	12,28	12,19.

Hierdurch ist also das Vorkommen des Kreatinins im Kälberharn neben Allantoïn nachgewiesen. Das erstere kommt sogar im Kälberharn in solcher Menge vor, dafs dieser Harn das vortheilhafteste Material zur Gewinnung des Kreatinins ist.

Die grofse Menge Stickstoff im Kälberharn kann nicht auffallen, wenn man den regen Stoffwechsel bei jungen Thieren berücksichtigt.

Das etwas von der Angabe Wöhler's abweichende Resultat, dafs nämlich in diesem Kälberharn viel mikrokosmisches Salz neben wenig Allantoïn gefunden wurde, während Wöhler (diese Ann. Bd. LXX, S. 229) nur viel Allantoïn und kein Ammoniak in demselben fand, erklärt sich wohl durch das gröfsere Alter der Kälber im ersteren Falle.

Vorläufige Notiz über einige Verbindungen der Cetylreihe;

von *F. Fridau.*

Durch die Einwirkung von Phosphor und Jod auf Aethal bei einer 100° übersteigenden Temperatur bildet sich das Cetyljodür $C_{32}\ H_{33}\ J$, ein ölartiger, gereinigt farbloser Körper.

Bei Anwendung von Brom an der Stelle des Jods ist die Reaction lebhafter, indem das Cetylbromür entsteht, eine dem Jodcetyl sehr ähnliche Flüssigkeit.

Natrium verbindet sich mit Aethal bei 100° unter lebhafter Entwicklung von Wasserstoffgas zu Aethalnatrium.

Dieses bei 100° mit einem Ueberschufs von Jodcetyl behandelt, wird unter Ausscheidung von Jodnatrium zu einem beim Erkalten strahlig erstarrenden Körper, welcher sich sehr leicht in Aether, schwerer in heifsem und nur wenig in kaltem Weingeist löst, aus den Lösungen in glänzenden Blättchen krystallisirt, bei 55° schmilzt und bei 53° erstarrt. Es ist der Aether der Cetylreihe, das Cetyloxyd C_{32} H_{33} O.

Durch fortgesetzte Einwirkung von trockenem Ammoniakgase auf das Cetyljodür bei einer 150° übersteigenden Temperatur scheidet sich Jodammonium aus, während sich ein fester, bei 39° schmelzender, bei 33° erstarrender Körper bildet, der in Aether sehr leicht, in kochendem Alkohol nur schwer löslich, beim Erkalten aus der Lösung sich in feinen Nadeln ausscheidet, und völlig indifferent seinem chemischen Verhalten nach ist. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel C_{96} H_{99} N, oder einem Ammoniak, dessen drei Aequivalente Wasserstoff durch das Radical Cetyl ersetzt sind. Es wird demnach durch die Formel 3 (C_{32} H_{33}) N und den Namen Tricetylamin bezeichnet.

Die Substitution von Einem oder zwei Aequivalenten Wasserstoff des Ammoniaks durch Cetyl scheint auf diesem Wege nicht erreichbar.

Anilin wirkt auf Jodcetyl schon bei 100° ein. Indem sich jodwasserstoffsaures Anilin ausscheidet, entstehen zwei Basen.

Die Eine ist in Aether und Alkohol leicht löslich, daraus krystallisirend, schmilzt bei 42°, und ist der Formel C_{44} H_{39} N entsprechend zusammengesetzt, daher sie als $\left.\begin{matrix} C_{32}\ H_{33} \\ C_{12}\ H_5 \\ H \end{matrix}\right\}$ N oder Cetylophenylamin zu betrachten ist.

Das chlorwasserstoffsaure Salz ist in Aether und Alkohol leicht löslich, daraus in weißen, sich allmälig schwach röthenden Krystallkrusten sich ausscheidend.

Die Platinverbindung löst sich in Aether und Weingeist, bei Zusatz von Wasser fällt sie aus letzterer Lösung in feinen Krystallflocken heraus.

Die andere Base ist leicht in Aether, aber selbst in heißem Alkohol nur schwer löslich. — Das chlorwasserstoffsaure Salz löst sich leicht in Aether, die Lösung scheint sich aber rasch zu zersetzen. Die alkoholische Lösung desselben giebt, mit Platinchlorid versetzt, einen weißlichen Niederschlag der Platinverbindung, deren Platingehalt, so wie die Entstehungsart der Base, ihre Zusammensetzung nach der Formel $\left.\begin{matrix}2\,(C_{32}\,H_{33}) \\ C_{12}\,H_{5}\end{matrix}\right\}N$ des Bicetylophenylamins wahrscheinlich machen, deren Rechtfertigung durch das Gelingen der Reindarstellung der Base selbst bedingt seyn wird.

Die analytischen Belege werden den Gegenstand einer ausführlichen Abhandlung bilden.

Berichtigung in Betreff der Uroxansäure.

(Aus einem Schreiben des Prof. Städeler an die Red.)

Zur Berechnung meiner Analysen habe ich während der letzten Jahre die *chemischen Tafeln* von Marchand (Erdmann's Journ. Bd. XXXIX) benutzt, in welchen ich jetzt einen Druckfehler bemerke, der zur Aufstellung einer falschen Formel für die Uroxansäure *) Veranlassung gegeben hat, die ich in dem Folgenden berichtigen will.

*) Diese Annalen LXXVIII, 286.

Für den Stickstoffgehalt des Chlorplatinammoniums ist der Logarithmus 69791 statt 79792 gesetzt werden, und ich habe defshalb im uroxansauren Kali 11,89 pC. Stickstoff statt 15,87 pC. angenommen. — Demzufolge sind aber nicht 3, sondern 4 Aeq. Stickstoff darin enthalten, und die Zusammensetzung des krystallisirten Salzes mufs durch die Formel $2\,KO + C^{10} H^{8} N^{4} O^{10} + 6$ aq. ausgedrückt werden :

			berechnet		gefunden
2	Aeq.	Kali	1177,8	26,75	26,29
10	„	Kohlenstoff	750	17,03	17,20
14	„	Wasserstoff	175	3,98	3,88
4	„	Stickstoff	700	15,90	15,87
16	„	Sauerstoff	1600	36,34	36,76
			4402,8	100,00	100,00.

Das Krystallwasser beträgt 14,95 pC. Bei 100° verlor das Salz 14,79 pC.

Das bei 100° getrocknete Bleisalz enthält 52,05 pC. Bleioxyd, entsprechend der Formel $2\,HO + C^{10} H^{8} N^{4} O^{10}$.

			berechnet		gefunden
2	Aeq.	Bleioxyd	2789,2	52,24	52,05
1	„	wasserfreie Säure	2550,0	47,76	47,95
			5339,2	100,00	100,00.

Für die Uroxansäure berechnet sich die Formel

$$2\,HO + C^{10} H^{8} N^{4} O^{10}.$$

			berechnet		gefunden
10	Aeq.	Kohlenstoff	750	27,03	26,89
10	„	Wasserstoff	125	4,50.	4,17
4	„	Stickstoff	700	25,23	—
12	„	Sauerstoff	1200	43,24	—
			2775	100,00.	

Wie die Vergleichung zeigt, sind $^{3}/_{10}$ pC. Wasserstoff weniger gefunden worden, als die Formel verlangt. Diese Ab-

weichung übersteigt bei weitem die Grenzen der Beobachtungsfehler, und es ist defshalb sehr wahrscheinlich, dafs der analysirten Säure ein Zersetzungsproduct beigemengt war. — Bekanntlich zersetzt sich die Uroxansäure schon beim Erhitzen der wässerigen Lösung unter Entwicklung von Kohlensäure. — Zur Bestätigung der Formel ist übrigens kaum eine neue Analyse erforderlich, da die Zusammensetzung der Salze jeden Zweifel darüber beseitigt.

Aus der Harnsäure entsteht die Uroxansäure ganz einfach durch Assimilation von 6 At. Wasser :

$$\underbrace{2\,HO + C^{10}\,H^{2}\,N^{4}\,O^{4}}_{\text{Harnsäure}} + 6\text{ aq.} = \underbrace{2\,HO + C^{10}\,H^{8}\,N^{4}\,O^{10}}_{\text{Uroxansäure.}}$$

Auch die Abstammung des Harnstoffs, der Lantanursäure und der Ameisensäure, welche sich neben der Uroxansäure bilden, erklärt sich aus der aufgestellten Formel; sie entstehen aus der Uroxansäure durch Aufnahme von 1 At. Wasser :

$$\underbrace{2HO+C^{10}H^{8}N^{4}O^{10}}_{\text{Uroxansäure.}}+aq.=\underbrace{C^{2}H^{4}N^{2}O^{2}}_{\text{Harnstoff}}+\underbrace{HO,C^{6}H^{4}N^{2}O^{6}}_{\text{Lantanursäure}}+\underbrace{HO,C^{2}HO^{3}}_{\text{Ameisensäure.}}$$

Nur die Bildung der Oxalsäure bleibt unerklärt, sie mufs als das Product einer tiefer greifenden Zersetzung betrachtet werden, mit der die beobachtete Ammoniakentwicklung im Zusammenhang steht.

Was endlich den Körper anbetrifft, welchen ich unter dem Namen Uroxil beschrieben habe, so stimmt seine Zusammensetzung sehr gut mit der der wasserfreien Uroxansäure ($= C^{10}\,H^{6}N^{4}\,O^{10}$) überein; die zwei Atome Wasser betragen aber nur 8,11 pC., während die Uroxansäure, nach einem späteren Versuch, bei 130° 34,84 pC. am Gewicht verliert. Die Uroxansäure hat demnach bei dieser Temperatur sicher Stickstoff, wahrscheinlich in der Form von Cyanammonium oder kohlensaurem Ammoniak verloren, und die Uebereinstimmung

des Uroxils im Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt mit der wasserfreien Uroxansäure ist nur zufällig.

Analyse des Steinmarks aus dem sächsischen Topasfels.

Mit den Topasen am Schneckenstein im sächsischen Voigtlande kommt ein steinmarkähnliches Mineral vor, welches öfters die Topaskrystalle dicht umgibt und beim Zerbrechen glatte Eindrücke von den Flächen der einsitzenden Topas- und Quarzkrystalle zeigt. Es hat eine blafsgelbe, im Innern zuweilen fast weifse Farbe, einen erdigen Bruch, der durch Strich glänzend wird, es fühlt sich fett an, hängt stark an der Zunge und hat 2,6 spec. Gewicht. Mit Hülfe der Loupe erkennt man, dafs es aus schimmernden Blättchen besteht, und bei 200facher Vergröfserung sieht man, dafs diese Blättchen durchsichtig sind und zum Theil rhomboïdale Tafeln bilden. Vorm Löthrohr brennt es sich zuerst blafs bräunlich, in stärkerem Feuer, ohne zu schmelzen, ganz weifs und hart. In einer Röhre erhitzt, gibt es viel Wasser.

Auf den Wunsch des Hrn. Knop d. j., der auf dieses Mineral aufmerksam machte, ist dasselbe von Hrn. W. S. Clark analysirt worden. Durch concentrirte Salzsäure läfst es sich, mit Zurücklassung von Kieselsäure, zersetzen, jedoch nur schwierig und stets nur unvollständig. Durch sehr verdünnte Salzsäure wird es in ein vollkommen weifses, schimmerndes Pulver verwandelt, indem die Säure den unwesentlichen, sehr kleinen Eisenoxydgehalt auszieht, ohne im Uebrigen die Zusammensetzung zu ändern.

Nachdem durch eine Analyse mit Flufssäure die Abwesenheit der Alkalien, andererseits auch die von Fluor, bewiesen

war, wurde das bei 100° getrocknete Mineral durch Schmelzen mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron-Kali aufgeschlossen. Zwei Analysen gaben:

			Sauerstoff	
Kieselsäure	46,758	47,77	24,8 =	12
Thonerde	39,588	38,45	18,4 =	9
Talkerde	0,938	0,84	—	—
Wasser	13,424	13,68	12,3 =	6.

Hieraus läfst sich ungezwungen die Formel $\ddot{\overline{Al}}^3 \dddot{Si}^4 + 6 \dot{H}$ ableiten, dieselbe, welche Forchhammer für den Kaolin aufgestellt hat, dessen Eigenthümlichkeit als bestimmte Verbindung hierdurch eine weitere Bestätigung erhält.

W.

Reagens auf Harnstoff.

Wenn man eine Lösung von reinem Harnstoff mit Kalilauge stark alkalisch macht und tropfenweise eine Sublimatlösung zusetzt, so erhält man einen blendendweifsen Niederschlag, der eine Verbindung von Quecksilberoxyd mit Harnstoff ist.

Eine mit Wasser verdünnte Sublimatlösung läfst sich bekanntlich mit einer Lösung von doppelt-kohlensaurem Kali im Ueberschusse mischen; ohne dafs in den ersten Minuten ein Niederschlag entsteht; setzt man diesem Gemisch eine Harnstofflösung hinzu, so bildet sich sogleich der oben erwähnte weifse Niederschlag von Harnstoff-Quecksilberoxyd. Diese Verbindung ist so wenig im Wasser löslich, dafs mit Hülfe dieses Verfahrens $\frac{1}{5000}$ Harnstoff in einer Flüssigkeit mit Sicherheit angezeigt werden kann. Aus Harn kann mit Hülfe dieses Mittels aller Harnstoff vollständig niedergeschlagen werden, und es liegt die Anwendung desselben

zur quantitativen Bestimmung des Harnstoffs in thierischen Flüssigkeiten nahe; ich werde in einem der nächsten Hefte eine für diesen Zweck geeignete Methode näher beschreiben.

Bringt man in eine wässerige Harnstofflösung Silberoxyd (am besten frisch niedergeschlagenes), so verwandelt sich dieses in wenigen Stunden, schneller in gelinder Wärme, in ein graues oder gelbgraues körniges Pulver, welches, unter dem Mikroscope betrachtet, aus durchsichtigen Krystallen besteht. Trocken erhitzt entwickelt diese Verbindung Ammoniak, es bleibt cyansaures Silberoxyd, welches bei stärkerem Erhitzen verglimmt und Halb-Cyansilber, zuletzt reines Silber hinterläfst. *J. L.*

Analyse der Asche des menschlichen Gehirns; von Dr. *Breed*.

100 Theile frischer Substanz hinterliefsen beim Trocknen bei 100° 21,52 Rückstand; 100 Theile frischer Substanz gaben 0,027 Asche.

Die Asche enthielt in 100 Theilen

Pyrophosphorsaures	Kali	55,24
„	Natron	22,93
„	Eisen	1,23
„	Kalk	1,62
„	Magnesia	3,40
Chlornatrium		4,74
Schwefelsaures Kali		1,64
Freie Phosphorsäure		9,15
Kieselsäure		0,42
		100,37.

Ausgegeben den 1. December 1851.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXX. Bandes zweites Heft.

Jahresbericht

zur Ergänzung der im Jahr 1851 in den Annalen erschienenen Abhandlungen und Entdeckungen im Gebiete der Physik, Chemie und Pharmacie.

A. Physik.

Ausdehnung von Flüssigkeiten durch die Wärme.

J. Pierre hat seine Untersuchungen über die Ausdehnung von Flüssigkeiten durch die Wärme fortgesetzt *). In diesen neueren Mittheilungen giebt er die Resultate für folgende Substanzen, deren Reinheit durch die Analyse constatirt war.

Aldehyd, $C_4H_4O_2$; spec. Gew. 0,80551 bei 0°; Siedepunkt 22° bei 758mm,22 Barometerstand. Aus fünf Versuchen zwischen — 20°,69 und + 21°,32 leitet Pierre für das wahre Volum des Aldehyds bei t° die Formel **) ab :

$$V = 1 + 0{,}00165352\,t + 0{,}0000085060\,t^2 + 0{,}000000064258\,t^3.$$

*) Ann. ch. phys. [3] XXXI, 118; XXXIII, 199. Ueber die Resultate seiner früheren Untersuchungen ist in diesen Annalen LVI, 139 und LXIV, 159 berichtet worden.

**) Pierre hat die Zahlen in seinen Formeln auf eine gröfsere Anzahl Decimalstellen berechnet; die oben aufgenommenen genügen.

Nach der Formel hat das Aldehyd kein Maximum der Dichtigkeit, und directe Beobachtungen zwischen — 25° und + 21° bestätigten diefs.

Buttersäure, $C_8 H_8 O_4$; spec. Gew. 0,98165 bei 0°; Siedepunkt 163° bei 750mm,55. (Pierre beobachtete, dafs die Buttersäure in einem geschlossenen Raume, welchen sie zu ¼ anfüllt, sich bei 220° vollständig in Dampf verwandelte). Nach 10 Versuchen zwischen 0° und 161°,02 stellt Pierre für die Ausdehnung der Buttersäure folgende zwei Formeln auf, deren erste für t = 0 bis 100°, die zweite für t = 100 bis 163° gültig sey:

$$V = 1 + 0,00102573t + 0,000000837605t^2 + 0,0000000034693t^3.$$

$$V = 1 + 0,00103041t + 0,000000818892t^2 + 0,0000000033321t^3.$$

Einfach-gechlortes Chloräthyl, $C_4 H_4 Cl_2$; spec. Gew. 1,24074; Siedepunkt 64°,8 bei 754mm,05 Barometerstand. Die Verbindung war nach Regnault's Vorschrift durch Einwirkung von Chlor, welches nicht im Ueberschufs zugeleitet wurde, auf Chloräthyl *) im Sonnenlicht dargestellt und weiter gereinigt. Aus 4 Versuchen, welche für Temperaturen bis 61°,34 angestellt wurden, leitet Pierre die Formel ab:

$$V = 1 + 0,00129072t + 0,00000118334t^2 + 0,000000021339t^3.$$

Nach dieser Formel hat das einfach-gechlorte Chloräthyl kein Maximum der Dichtigkeit, und directe Beobachtungen zwischen — 15° (wo die Flüssigkeit noch eben so flüssig und durchsichtig ist, als bei gewöhnlicher Temperatur) und + 61° bestätigten diefs.

---

*) Zur Bereitung des Chloräthyls bediente sich Pierre statt einer Mischung von Alkohol und wässeriger Salzsäure einer gesättigten Lösung von salzsaurem Gas in Alkohol. Er fand hierbei, dafs bei 17°,5 unter einem Barometerstand von 758mm der Alkohol von 0,836 spec. Gew. sein 327faches Volum oder sein 0,584faches Gewicht an salzsaurem Gas absorbirt; das Volum des Alkohols vermehrt sich bei dieser Absorption um etwa ⅓ (genau 0,324); das spec. Gew. der Flüssigkeit wird 1,005.

Einfach-gechlortes Chlorelayl (einfach-gechlortes Oel des ölbildenden Gases), $C_4 H_3 Cl_3$. Zur Darstellung dieser Verbindung, die zuerst von Regnault (Ann. chim. phys. [2] LXIX, 151) beschrieben wurde, nimmt Pierre 450 bis 500 Grm. Chlorelayl (Oel des ölbildendes Gases, Flüssigkeit der holländischen Chemiker), bedeckt sie mit einer Wasserschicht, leitet unter Abkühlung anhaltend Chlor im Sonnenlicht in die Flüssigkeit, nimmt die wässerige salzsäurehaltige Schicht hinweg, unterwirft die untere Schicht der Destillation, fängt das bei 114 bis 118° Uebergehende besonders auf, wascht dieses mit Wasser, rectificirt es über frisch vorher geschmolzenes Chlorcalcium, und destillirt das Product dann so oft, unter Beseitigung des zuerst und des zuletzt Uebergehenden, bis das Präparat constanten Siedepunkt hat. So erhielt Pierre etwa 40 Gramm farblose, neutrale, dem Chorelayl ähnlich, aber etwas aromatischer riechende, süfs schmeckende Flüssigkeit, deren Zusammensetzung der Formel $C_4 H_3 Cl_3$ entsprach, vom specifischen Gewicht 1,42234 bei 0° und dem Siedepunkt 114°,2 bei 755mm,7 Barometerstand. Bei — 18°,3 ist die Flüssigkeit noch so leichtbeweglich wie bei gewöhnlicher Temperatur. Aus sieben, bis 109°,38 gehenden Versuchen stellt Pierre für die Ausdehnung dieser Verbindung folgende Formeln auf, deren erste für t = 0 bis 75°, die zweite für t = 75 bis 114° gültig sey:

$$V = 1 + 0{,}00105641\, t + 0{,}000000280354\, t^2 + 0{,}0000000015088\, t^3.$$

$$V = 1 + 0{,}00095271\, t + 0{,}000003195081\, t^2 + 0{,}000000006412\, t^3.$$

Zweifach-gechlortes Chloräthyl, $C_4 H_3 Cl_3$, in ähnlicher Weise, wie die vorhergehende Verbindung, aus einfach-gechlortem Chloräthyl bereitet; das bei der Rectification des rohen Products bei 74 bis 80° Uebergehende wurde, wie eben angegeben, weiter gereinigt; es siedet dann bei 758mm,26 Barometerstand regelmäfsig bei 74°,9; sein spec. Gew. bei 0° ist 1,34651; bei — 11 bis — 12° behält es seine Durchsichtigkeit und Flüssigkeit; es schmeckt süfs und brennend. Aus drei Versuchen, welche bis

73°,94 reichten, stellt Pierre für die Ausdehnung dieser Verbindung die Formel auf:

$$V = 1 + 0{,}00117482\,t + 0{,}00000357709\,t^2 - 0{,}000000005367\,t^3.$$

Zweifach-Schwefelmethyl, $C_2\ H_3\ S_2$; durch Cahours bereitet und analysirt. Es siedet bei 743mm,8 Barometerstand bei 112°,1, wenn Platindraht und Glasfäden zugegen sind; wird diese Vorsichtsmafsregel vernachlässigt, so siedet es stofsweise mehrere Grade höher. Specifisches Gewicht bei 0° = 1,06358. Bei — 18,5 verliert es weder an Flüssigkeit, noch an Durchsichtigkeit. Aus sieben Versuchen, welche bis zu 111°,14 reichten, leitet Pierre für die Ausdehnung dieser Verbindung die Formel ab:

$$V = 1 + 0{,}00101705\,t + 0{,}00000157606\,t^2 + 0{,}0000000019072\,t^3.$$

Schwefelcyanmethyl, $C_2\ H_3, C_2\ N S_2$; gleichfalls von Cahours bereitet und analysirt. Es siedet bei 757mm,21 Barometerstand bei 132°,86; sein specifisches Gewicht bei 0° ist = 1,08794; bei — 20°,7 scheint es noch so flüssig und durchsichtig zu seyn, wie bei gewöhnlicher Temperatur. Aus sieben Beobachtungen, welche bis 126°,39 reichten, leitet Pierre für die Ausdehnung dieser Verbindung folgende Formeln ab, deren erste für t = 0 bis 70°, die zweite für 70 bis 132° gültig sey:

$$V = 1 + 0{,}00097007\,t + 0{,}00000125436\,t^2 + 0{,}0000000011757\,t^3.$$
$$V = 1 + 0{,}00094808\,t + 0{,}00000254791\,t^2 - 0{,}000000002464\,t^3.$$

Chloroform, $C_2\ H\ Cl_3$. Siedepunkt 63°,5 bei 772mm,52 Barometerstand; specifisches Gewicht bei 0° = 1,52523. Bei — 16° ist es noch flüssig und durchsichtig. Aus sieben Versuchen, welche bis 62°,72 reichten, leitet Pierre für die Ausdehnung die Formel ab:

$$V = 1 + 0{,}00110715\,t + 0{,}0000046647\,t^2 - 0{,}000000017432\,t^3,$$

welche indefs für Temperaturen unter 0° unrichtige Resultate giebt, indem sie für — 0°,3 ein Maximum der Dichtigkeit anzeigt, welches die directe Beobachtung nicht bestätigte.

Zweifach-Chlorkohlenstoff, $C_2\ Cl_4$. Dargestellt durch Einwirkung von weit überschüssigem Chlor auf Chlormethyl in starkem Sonnenlicht, Rectificiren, Waschen mit Wasser, wiederholtes Destilliren in einem Strom von Chlorgas, nochmaliges Waschen, wiederholtes Destilliren über etwas Quecksilber, Trocknen über Chlorcalcium und nochmaliges Rectificiren. Die angenehm ätherartig riechende Flüssigkeit zeigte bei 748mm,27 Barometerstand den sehr constanten Siedepunkt 78°,1, und bei 0° das specifische Gewicht 1,62983. Aus fünf Versuchen, welche bis 75°,75 reichten, leitet Pierre für die Ausdehnung dieser Substanz die Formel ab :

$$V = 1 + 0{,}00118384\,t + 0{,}0000089881\,t^2 + 0{,}000000013513\,t^3.$$

Schwefeläthyl, $C_4\ H_5\ S$; durch Cahours bereitet. Der Siedepunkt dieser Verbindung lag bei 759mm,48 Barometerstand bei 91°, beträchtlich höher als es Regnault dafür angab (73°); der erstere Siedepunkt wurde für diese Verbindung durch Cahours bestätigt. Specifisches Gewicht = 0,83672 bei 0°. Aus vier Versuchen, welche bis 90°,08 reichten, leitete Pierre für die Ausdehnung des Schwefeläthyls die Formel ab :

$$V = 1 + 0{,}00119643\,t + 0{,}00000180653\,t^2 + 0{,}000000007882\,t^3.$$

Chloramyl, $C_{10}\ H_{11}\ Cl$; von Balard bereitet und analysirt. Siedepunkt 101°,75 bei 752mm,42 Barometerstand; specifisches Gewicht 0,89584 bei 0°. Wird bei — 19° weder weniger flüssig, noch verliert es an Durchsichtigkeit. Aus vier Versuchen, welche bis 99°,82 reichten, leitete Pierre für die Ausdehnung des Chloramyls die Formel ab :

$$V = 1 + 00117155\,t + 0{,}0000050077\,t^2 + 0{,}000000013537\,{}^3.$$

Bromamyl, $C_{10}\ H_{11}\ Br$. Dargestellt durch Auflösen von 7 Theilen Brom in 12 Theilen Amylalkohol, allmäligen Zusatz von 1 Theil Phosphor, nachheriges schwaches Erwärmen, wo die Verbindung bald überdestillirt; sie wurde durch Behandeln mit Wasser, Digeriren mit Chlorcalcium und wiederholtes Rectificiren gereinigt. Siedepunkt 118°,7 bei 763mm,40 Barometer-

stand; specifisches Gewicht 1,16576 bei 0°; bei — 16° bleibt es ebenso flüssig und durchsichtig. Gefundene Dampfdichte 5,231. Aus elf Versuchen, welche bis 120°,22 reichten, leitete Pierre für die Ausdehnung dieser Substanz folgende Formeln ab, deren erste für $t = 0$ bis 80°, die zweite für $t = 80$ bis 118°,7 gültig sey:

$$V = 1 + 0{,}00102321\,t + 0{,}00000190086\,t^2 + 0{,}0000000019756\,t^3.$$
$$V = 1 + 0{,}00107093\,t + 0{,}00000085445\,t^2 + 0{,}0000000076404\,t^3.$$

Zweifach-gechlortes Chlorelayl (zweifach-gechlortes Oel des ölbildenden Gases), $C_4\,H_2\,Cl_4$. Erhalten durch Einleiten eines raschen Chlorgasstroms in etwa 800 Gramm Chlorelayl (das mit einer Wasserschicht bedeckt war und abgekühlt wurde) im directen Sonnenlicht während 7 bis 8 Stunden, Destilliren der unteren Schichte, Reinigen des bei 138 bis 145° Uebergehenden durch Waschen, wiederholtes Rectificiren, Trocknen über Chlorcalcium. Die so erhaltene Flüssigkeit siedete bei 138°,6 bei 763mm,39 Barometerstand; ihr spec. Gewicht war = 1,61158 bei 0°; Temperaturerniedrigung auf — 18°,3 nimmt ihr Nichts hinsichtlich ihrer Flüssigkeit. Aus zehn Versuchen, welche bis 130°,26 reichten, leitete Pierre für die Ausdehnung dieser Substanz folgende Formeln ab, deren erste für $t = 0$ bis 60°, die zweite für $t = 60$ bis 138° gültig sey:

$$V = 1 + 0{,}00083562\,t + 0{,}0000065877\,t^2 - 0{,}000000054142\,t^3.$$
$$V = 1 + 0{,}00097717\,t + 0{,}0000007348\,t^2 + 0{,}000000004010\,t^3.$$

Dreifach-gechlortes Chlorelayl (dreifach-gechlortes Oel des ölbildenden Gases), $C_4\,H\,Cl_5$. Diese Verbindung, deren Darstellung Pierre schon früher (Ann. ch. phys. [3] XXI, 439) beschrieben hat, siedet bei 153°,8 bei 763mm,35 Barometerstand, und hat das specifische Gewicht 1,66267 bei 0°. Aus acht Versuchen, welche bis 148°,29 reichten, leitete Pierre für die Ausdehnung dieser Substanz folgende Formeln ab, deren erste für $t = 0$ bis 75°, die zweite für $t = 75$ bis 154° gültig sey:

$V = 1 + 0{,}00089964\,t + 0{,}0000024578\,t^2 - 0{,}000000012865\,t^3.$

$V = 1 + 0{,}00097339\,t + 0{,}0000002577\,t^2 + 0{,}000000006364\,t^3.$

Einfach-Chlorkohlenstoff, $C_4\ Cl_4$; durch Einwirkung von weingeistigem Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium auf Anderthalb-Chlorkohlenstoff dargestellt. Er siedet bei 761mm,79 Barometerstand bei 123°,9; das Sieden erfolgt stofsweise und bei höherer Temperatur, wenn kein Platindraht zugesetzt wird. Specifisches Gewicht 1,6490 bei 0°. Aus acht Versuchen, welche bis 117°,17 reichten, leitete Pierre für die Ausdehnung dieser Verbindung folgende Formeln ab, deren erste für t = 0 bis 75°, die zweite für t = 75 bis 123°,9 gültig sey:

$V = 1 + 0{,}00100263\,t + 0{,}00000032798\,t^2 + 0{,}000000015934\,t^3.$

$V = 1 + 0{,}00092083\,t + 0{,}00000340075\,t^2 - 0{,}000000010076\,t^3.$

Tereben, $C_{40}\ H_{32}$; nach Deville's Verfahren (Ann. chim. phys. [2] LXXV) dargestellt. Es siedete sehr constant bei 161° bei 743mm,80 Barometerstand; specifisches Gewicht 0,87179 bei 0°. Aus neun Beobachtungen, welche bis 157°,28 reichten, leitete Pierre für die Ausdehnung des Terebens folgende Formeln ab, deren erste für t = 0 bis 80°, die zweite für t = 80 bis 161° gültig sey:

$V = 1 + 0{,}00089655\,t + 0{,}0000020367\,t^2 - 0{,}0000000074836\,t^3.$

$V = 1 + 0{,}00087925\,t + 0{,}0000018095\,t^2 - 0{,}0000000017263\,t^3.$

Die nachfolgende Tabelle enthält die Resultate dieser Versuche so ausgedrückt, dafs das Volum der Flüssigkeit bei dem (durch die eingeklammerten Zahlen angegebenen) Siedepunkt derselben = 10000 gesetzt ist, und für niedrigere, um D° von dem Siedepunkt abstehende Temperaturen das zugehörige Volum berechnet ist. (Für die von Pierre früher untersuchten Substanzen finden sich die Resultate in entsprechender Weise in diesen Annalen LXIV, 164 ff. angegeben.)

D	Aldehyd $C_4H_4O_2$ (22°)	Buttersäure $C_8H_8O_4$ (163°)	Einfach-gechlortes Chloräthyl $C_4H_4Cl_2$ (64°,8)	Einfach-gechlortes Chlorelayl $C_4H_3Cl_3$ (114°,2)	Zweifach-gechlortes Chloräthyl $C_4H_3Cl_3$ (74°,9)	Zweifach-Schwefel-methyl $C_2H_3S_2$ (112°,1)	Schwefelcyan-Methyl C_2H_3, C_2NS_2 (132°,9)	Chloroform C_2HCl_3 (63°,5)
0	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000
5	9906	9936	9935	9938	9927	9937	9936	9937
10	9817	9872	9869	9876	9856	9875	9873	9867
15	9730	9810	9801	9814	9785	9814	9811	9804
20	9646	9748	9734	9753	9716	9754	9749	9736
25	9567	9688	9669	9693	9648	9694	9688	9674
30	9492	9628	9606	9633	9581	9635	9628	9609
35	9420	9569	9543	9575	9516	9579	9569	9549
40	9351	9511	9481	9518	9451	9523	9510	9487
45	9284	9453	9420	9461	9389	9467	9452	9429
50	9219	9398	9360	9405	9327	9412	9395	9372
55	9156	9342	9300	9350	9267	9358	9339	9316
60	9094	9288	9241	9295	9209	9305	9284	9263
65	—	9234	9181	9242	9151	9253	9229	—
70	—	9180	9122	9191	9094	9202	9174	—
75	—	9128	9063	9140	9042	9151	9121	—
80	—	9076	9003	9090	8988	9101	9068	—
85	—	9025	—	9041	8933	9052	9017	—
90	—	8975	—	8992	—	9004	8967	—
95	—	8925	—	8945	—	8956	8919	—
100	—	8876	—	8897	—	8909	8872	—
105	—	8828	—	8851	—	8863	8825	—
110	—	8781	—	8804	—	8818	8780	—
115	—	8723	—	—	—	8773	8735	—
120	—	8686	—	—	—	8729	8692	—
125	—	8640	—	—	—	8686	8649	—
130	—	8595	—	—	—	8643	8607	—
135	—	8550	—	—	—	8601	—	—
140	—	8505	—	—	—	—	—	—
145	—	8461	—	—	—	—	—	—
150	—	8417	—	—	—	—	—	—
155	—	8373	—	—	—	—	—	—
160	—	8330	—	—	—	—	—	—

Zweifach-Chlorkohlenstoff $C_2\,Cl_4$ (78°,1)	Schwefeläthyl $C_4\,H_5\,S$ (91°)	Chloramyl $C_{10}\,H_{11}\,Cl$ (101°,75)	Bromamyl $C_{10}\,H_{11}\,Br$ (118°,7)	Zweifach-gechlortes Chlorelayl $C_4\,H_2\,Cl_4$ (138°,6)	Dreifach-gechlortes Chlorelayl $C_4\,H\,Cl_5$ (153°,8)	Einfach-Chlorkohlenstoff $C_4\,Cl_4$ (123°,9)	Tereben $C_{40}\,H_{32}$ (161°)	D
10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	0
9929	9925	9927	9932	9940	9940	9944	9945	5
9860	9851	9855	9865	9880	9880	9888	9889	10
9795	9779	9786	9799	9822	9822	9831	9834	15
9729	9709	9718	9735	9765	9766	9774	9780	20
9665	9640	9652	9672	9708	9710	9717	9725	25
9603	9573	9587	9611	9653	9655	9661	9672	30
9542	9507	9524	9550	9598	9601	9605	9618	35
9482	9442	9463	9491	9544	9549	9549	9565	40
9423	9379	9402	9433	9491	9497	9493	9513	45
9365	9317	9343	9375	9439	9446	9436	9461	50
9308	9256	9285	9319	9388	9396	9380	9410	55
9252	9197	9228	9263	9337	9347	9325	9359	60
9197	9139	9172	9209	9287	9298	9272	9309	65
9142	9081	9117	9155	9238	9250	9220	9260	70
9088	9025	9063	9103	9189	9203	9169	9210	75
—	8970	9009	9051	9142	9157	9119	9161	80
—	8915	8956	9000	9096	9113	9071	9115	85
—	8862	8904	8950	9050	9067	9024	9069	90
—	8807	8852	8901	9002	9022	8977	9024	95
—	—	8800	8853	8954	8977	8931	8979	100
—	—	—	8806	8907	8932	8885	8934	105
—	—	—	8760	8861	8888	8841	8890	110
—	—	—	8714	8816	8844	8797	8846	115
—	—	—	—	8770	8800	8753	8802	120
—	—	—	—	8727	8757	—	8759	125
—	—	—	—	8685	8714	—	8716	130
—	—	—	—	8646	8673	—	8674	135
—	—	—	—	—	8631	—	8633	140
—	—	—	—	—	8591	—	8592	145
—	—	—	—	—	8551	—	8552	150
—	—	—	—	—	—	—	8512	155
—	—	—	—	—	—	—	8474	160

Pierre zieht aus seinen Versuchen mehrere Schlufsfolgerungen hinsichtlich der Zunahme der Ausdehnung bei höherer Temperatur, welche nichts Neues enthalten. Besondere Aufmerksamkeit widmet er der Frage, ob gleiche Volume isomerer Substanzen bei Abkühlung um gleichviel Grade unter ihren Siedepunkt sich um gleichviel zusammen ziehen. Mehrere der von Pierre zu diesem Ende verglichenen Substanzen sind schon früher von Kopp *) untersucht worden, und für diese mögen hier die Resultate beider Untersuchungen zusammengestellt werden, da diese Zusammenstellung einen Anhaltspunkt für die Beurtheilung giebt, um wieviel die Resultate verschiedener Beobachter für eine und dieselbe Substanz je nach der verschiedenen Bestimmung des Siedepunkts und der Ausdehnung von einander abweichen. Die folgenden Zusammenstellungen geben den beobachteten Siedepunkt durch die eingeklammerten Zahlen, und das Volum der Flüssigkeit bei D° unter dem Siedepunkt, das Volum bei letzterer Temperatur = 10000 gesetzt.

D	Aldehyd $C_4 H_4 O_2$		Buttersäure $C_8 H_8 O_4$		D
	Pierre (22°)	Kopp (20°,8)	Pierre (163°)	Kopp (157°,0)	
0	10000	10000	10000	10000	0
10	9817	9830	9872	9867	10
25	9567	9596	9688	9677	25
45	9284	—	9453	9439	45
60	9094	—	9288	9271	60

Diese beiden Flüssigkeiten, welche bei gleicher procentischer Zusammensetzung verschiedenes Atomgewicht, verschiedenen Siedepunkt und verschiedenes specifisches Gewicht im Dampfzustand besitzen, ziehen sich also bei Abkühlung um gleichviel Grade unter ihren Siedepunkt um verschieden viel zusammen.

Dasselbe ergiebt sich aus der Vergleichung folgender zwei Flüssigkeiten :

---

*) Pogg. Annalen LXXII, 1 und 223; im Auszug in diesen Annalen LXIV, 212.

D	Aldehyd $C_4 H_4 O_2$ Pierre (22°)	Aldehyd $C_4 H_4 O_2$ Kopp (20°,8)	Essigs. Aethyloxyd $C_8 H_8 O_4$ Pierre (74°,1)	Essigs. Aethyloxyd $C_8 H_8 O_4$ Kopp (74°,3)	D
0	10000	10000	10000	10000	0
10	9817	9830	9846	9843	10
25	9567	9596	9629	9622	25
45	9284	—	9359	9352	45
60	9094	—	9172	9165	60

Folgende zwei Flüssigkeiten zeigen dasselbe Atomgewicht und dieselbe Dampfdichte, aber verschiedenen Siedepunkt; auch ihre Zusammenziehung für Erkaltung um gleichviel Grade unter ihren Siedepunkt ist ungleich.

D	Buttersäure $C_8 H_8 O_4$ Pierre (163°)	Buttersäure $C_8 H_8 O_4$ Kopp (157°)	Essigs. Aethyloxyd $C_8 H_8 O_4$ Pierre (74°,1)	Essigs. Aethyloxyd $C_8 H_8 O_4$ Kopp (74°,3)	D
0	10000	10000	10000	10000	0
10	9872	9867	9846	9843	10
25	9688	9677	9629	9622	25
45	9453	9439	9359	9352	45
60	9288	9271	9172	9165	60
75	9128	9112	8996	8988	75
110	8781	8765	8633	—	110

Dasselbe zeigt sich nach Pierre bei der Vergleichung des Chlorelayls (Oel des ölbildenden Gases) und des einfach-gechlorten Chloräthyls, welchen beiden die Formel $C_4 H_4 Cl_2$ zukommt, und bei der Vergleichung des einfach-gechlorten Chlorelayls und des zweifach-gechlorten Chloräthyls, welche beide nach der Formel $C_4 H_3 Cl_3$ zusammengesetzt sind. Pierre's Resultate sind :

D	Chlorelayl $C_4 H_4 Cl_2$ (84°,9)	Einfach-gechlortes Chloräthyl $C_4 H_4 Cl_2$ (64°,8)	Einfach-gechlortes Chlorelayl $C_4 H_3 Cl_3$ (114°,2)	Zweifach-gechlortes Chloräthyl $C_4 H_3 Cl_3$ (74°,9)	D
0	10000	10000	10000	10000	0
20	9738	9734	9753	9716	20
40	9499	9481	9518	9451	40
60	9277	9241	9295	9209	60
80	9068	9003	9090	8988	80

Bei dem ameisensauren Aethyloxyd und dem essigsauren Methyloxyd, welche bei gleichem Atomgewicht und gleicher Dampfdichte auch gleichen Siedepunct haben und chemisch ähnlich constituirt sind, ist die Contraction für die Erkaltung um gleichviel Grade unter den Siedepunkt gleich.

D	Ameisens. Aethyloxyd $C_6H_6O_4$		Essigs. Methyloxyd $C_6H_6O_4$		D
	Pierre (52°,9)	Kopp (54°,9)	Pierre (59°,5)	Kopp (56°,3)	
0	10000	10000	10000	10000	0
25	9632	9631	9633	9631	25
55	9241	9243	9243	9243	55
80	8953	—	8955	—	80

Pierre schliefst aus dem Vorhergehenden, dafs gleich zusammengesetzte Substanzen bei Erkalten um gleichviel Grade unter ihren Siedepunkt sich im Allgemeinen um verschieden viel zusammen ziehen, und dafs nur das ameisensaure Aethyloxyd und das essigsaure Methyloxyd von dieser Regel eine Ausnahme machen. Ob solche Mengen isomerer Flüssigkeiten, die bei den Siedepunkten derselben gleiche Volume erfüllen, auch bei niedrigern Temperaturen, wo die Spannkraft der Dämpfe gleich ist (und nur solche Temperaturen, nicht aber gleichweit vom Siedepunkt abstehende, sind streng genommen correspondirende), diefs thun oder nicht, wird durch die vorhergehenden Vergleichungen nicht entschieden.

Specifische Wärme von Salzlösungen.

Person *) hat Untersuchungen über diesen Gegenstand angestellt. Er bestimmte nach der Mengungsmethode die specifische Wärme C der Lösung aus P Theilen Wasser auf 1 Theil

*) Ann. chim. phys. [3] XXXIII, 437.

Salz, und verglich mit diesem Resultat (im Folgenden sind nur die Mittelzahlen der sehr gut übereinstimmenden Versuche gegeben) die mittlere specifische Wärme, wie sie sich für eine solche Lösung aus der des Wassers und des Salzes berechnet. l ist die berechnete mittlere specifische Wärme, wo in der Rechnung die specifische Wärme des *geschmolzenen* Salzes (K) zu Grunde gelegt ist; s die berechnete mittlere specifische Wärme, wo in der Rechnung die specifische Wärme des *festen* Salzes (k) zu Grunde gelegt ist. k und K sind nach den früheren Bestimmungen angenommen; in dem Folgenden ist auch noch für jede Substanz der Schmelzpunkt τ, wo er beobachtet wurde, angegeben.

P	C	l	s	s—C	l—C
Salpeters. Kali, KO, NO_5. k = 0,2388; K = 0,3350; τ = 333°,5.					
5	0,8542	0,8731	0,8891	0,0189	0,0349
10	0,9172	0,9308	0,9395	0,0136	0,0223
20	0,9530	0,9638	0,9683	0,0108	0,0153
Salpeters. Natron, NaO, NO_5. k = 0,2782; K = 0,4225; τ = 305°,8.					
1,527	0,7369	0,7143	0,7711	— 0,0226	0,0342 *)
5	0,8682	0,8797	0,9038	0,0115	0,0356
10	0,9214	0,9344	0,9475	0,0130	0,0261
20	0,9586	0,9656	0,9725	0,0070	0,0137
Salpeters. Natron-Kali, NaO, NO_5+KO, NO_5. k=0,235; K=0,352; τ=219°,8.					
5	0,8588	0,8725	0,8920	0,0137	0,0332
10	0,9186	0,9304	0,9411	0,0118	0,0225
20	0,9579	0,9636	0,9691	0,0057	0,0112
Phosphors. Natron, 2NaO, HO, PO_5+24HO. k=0,4100; K=0,7467; τ=36°4.					
5	0,9364	0,9017	0,9577	— 0,0347	0,0213
10	0,9700	0,9463	0,9788	— 0,0237	0,0088
20	0,9832	0,9719	0,9879	— 0,0113	0,0047
Chlorcalcium, Ca Cl + 6 HO. k = 0,345; K = 0,555; τ = 28°,5.					
3,64	0,8587	0,8588	0,9028	0,0001	0,0441
10	0,9414	0,9404	0,9591	— 0,0010	0,0177
18,10	0,9664	0,9657	0,9765	— 0,0007	0,0101
Chlornatrium, Na Cl. k = 0,214.					
3,067	0,7852	—	0,8067	0,0215	—
3,640	0,8014	—	0,8303	0,0289	—
7,280	0,8721	—	0,9051	0,0330	—
14,770	0,9288	—	0,9502	0,0214	—

*) In dieser Zeile müssen einzelne Zahlen verwechselt seyn. D. R.

Die specifische Wärme der Salzlösungen ist bei verschiedenen Temperaturen fast genau dieselbe. — Aus der obigen Vergleichung ergiebt sich, dafs die Vergleichung der beobachteten specifischen Wärme mit der berechneten mittlern zu unregelmäfsigen — bald positiven, bald negativen — Differenzen führt, wenn bei der Rechnung die spec. Wärme des festen Salzes zu Grunde gelegt wird; während sich eine regelmäfsige Differenz ergiebt, wenn man bei der Rechnung von der spec. Wärme des geschmolzenen Salzes ausgeht. Im letzten Fall ergiebt sich die beobachtete spec. Wärme der Lösung stets kleiner, als die berechnete mittlere; die Differenz ist am kleinsten bei dem Salz, welches schon die gröfste Menge Wasser chemisch gebunden enthält, bei dem phosphorsauren Natron. Nicht aber stellt sich heraus, dafs die Gröfse der Differenz der Gröfse der Affinität zwischen den Bestandtheilen der Lösung proportional sey.

Die Gröfse dieser Differenz ist auch nicht der Verdichtung proportional, welche bei der Mischung der Bestandtheile der Lösung vor sich geht. Person schliefst dieses namentlich aus Versuchen mit Schwefelsäure, wo er für Mischungen von P Wasser mit 1 Theil Schwefelsäurehydrat SO_3, HO die spec. Wärme C beobachtete, sie mit der berechneten mittlern spec. Wärme l verglich, und zugleich den Unterschied zwischen der beobachteten Dichtigkeit (D, für 0° gültig) und der berechneten mittlern d aufsuchte.

	P	C	l—C	D	D—d
SO_3, HO	0	0,3095	—	1,8599	—
SO_3, 2 HO	0,1796	0,4330	— 0,0015	1,8012	0,1565
—	0,3158	0,4534	0,0408	1,7005	0,1588
—	0,9608	0,5851	0,0729	1,4203	0,1117.

Nur das scheint sich nach Person herauszustellen, dafs im Allgemeinen die Differenz zwischen der beobachteten und der (aus der spec. Wärme des geschmolzenen Salzes) berech-

neten spec. Wärme einer Salzlösung am gröfsten ist, wenn die Lösung gleiche Theile beider Bestandtheile enthält.

Ueber die latente Auflösungswärme.

Person *) hat auch Untersuchungen angestellt über die Wärme, welche bei dem Auflösen von Salzen in verschiedenen Mengen Wasser und bei verschiedenen Temperaturen latent wird. Ohne alle seine einzelnen Versuche mittheilen zu wollen, geben wir hier die wichtigsten Resultate mit den von Person daraus abgeleiteten Folgerungen.

1 Grm. Chlornatrium läfst bei dem Auflösen in 7,28 Grm. Wasser bei 16 bis 18° 13,5 Wärmeeinheiten latent werden; bei Auflösung bei niedrigeren Temperaturen wird eine gröfsere Wärmemenge latent, bei 0° etwa 18,5 Wärmeeinheiten. Bei dem Auflösen von Chlornatrium in weniger Wasser wird weniger Wärme gebunden, bei dem Auflösen in mehr Wasser mehr Wärme; die Auflösung von 1 Grm. Chlornatrium in 3,64 Wasser von 16° läfst 8,5, die Auflösung in 14,77 Wasser bei 14° 19 Wärmeeinheiten latent werden. Man mufs also aufser der *latenten Auflösungswärme* auch eine *latente Verdünnungswärme* annehmen; die Temperaturerniedrigung bei Auflösung eines Salzes beruht nicht lediglich auf dem Uebergang des Salzes in den flüssigen Zustand, sondern auch auf der Verdünnung der zuerst gebildeten concentrirteren Lösung.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate Person's vollständiger, welche diesen Schlufsfolgerungen und den unten noch mitzutheilenden zu Grunde liegen; für die Versuche, welche nahe unter denselben Umständen angestellt wurden, sind hier nur die Mittelzahlen angegeben. P bedeutet die Menge Wasser, in

---

*) Ann. chim. phys. [3] XXXIII, 448.

welcher 1 Grm. Salz gelöst wird; t die Temperatur, bei welcher die Lösung vor sich geht; q die Anzahl Wärmeeinheiten, welche bei der Lösung latent werden.

P	t	q
Chlornatrium, Na Cl.		
3,64	15°,8	8,6
7,28	17,1	13,5
7,28	10,3	14,9
7,28	0,2	18,7
14,77	13,8	18,8
Salpeters. Natron, NaO, NO_5.		
1,60	3°,2	36,3
5,00	22,7	47,1
10,00	19,7	52,6
20,00	22,8	55,7
Chlorcalcium, Ca Cl + 6 HO.		
0,85	6°,6	21,5
12,02	8,4	19,4
26,00	7,9	19,4

P	t	q
Salpeters. Kali, KO, NO_5.		
5,00	30°,0	68,9
10,00	23,8	76,7
10,00	5,5	80,2
20,00	19,7	80,5
20,00	5,7	86,4
Salpeters. Natron-Kali, KO, NO_5 + NaO, NO_5.		
5,00	27°,8	59,1
10,00	23,9	65,0
20,00	21,6	68,9
Phosphors. Natron, 2 NaO, HO, PO_5 + 24 HO.		
5,00	35°,4	58,6
10,00	29,6	64,0
20,00	27,8	63,9

Es zeigt sich hier im Allgemeinen, dafs die latent werdende Wärme unter sonst gleichen Umständen kleiner ist, wenn die Lösung bei höherer Temperatur vor sich geht. Es erklärt sich diefs daraus, dafs die specifische Wärme der Lösung kleiner ist, als die der getrennten Bestandtheile (vergl. den vorhergehenden Aufsatz); bei der Vereinigung der letztern würde, wenn die Wärmeerscheinungen nur von den specifischen Wärmen der zusammengebrachten Substanzen abhingen, Wärme frei werden, und um diese frei werdende Wärme, die natürlich für höhere Temperaturen immer beträchtlicher wird, mufs die latent werdende Wärme geringer ausfallen. Bei dem Lösen von 1 Theil Chlornatrium in 7,28 Wasser bei 70° würde gar keine Wärme latent werden, und bei einer höheren Temperatur selbst Wärme frei werden.

Die Vergleichung der bei Auflösen und bei Schmelzen latent werdenden Wärmemengen ergiebt Folgendes. Bei dem Schmelzen von 1 Grm. salpeters. Kali werden 49 Wärmeeinheiten latent,

bei dem Auflösen desselben in 5 Grm. Wasser aber 69 und bei dem Auflösen in 20 Grm. Wasser gar 86 Wärmeeinheiten, trotzdem dafs durch die chemische Vereinigung des salpetersauren Kalis und des Wassers doch auch Wärme frei werden und dadurch die latent werdende Wärme verringert werden mufs. Auch dieses weist darauf hin, dafs man eine latente Verdünnungswärme anzunehmen hat, welche aufser der latenten Schmelzwärme bei dem Uebergang von Salzen in den flüssigen Zustand durch Auflösung merkbar wird. Selbst für die Lösungen der Salze, deren latente Schmelzwärme bekannt ist, läfst sich indefs aus den vorhergehenden Versuchen die wahre latente Verdünnungswärme nicht ableiten, da der Unterschied zwischen der ganzen, bei der Auflösung latent gewordenen Wärmemenge und der latenten Schmelzwärme nicht unmittelbar die latente Verdünnungswärme ausdrückt, sondern die Summe der Einflüsse der latenten Verdünnungswärme und der durch die chemische Verbindung frei gewordenen Wärme. Je gröfser die letztere im Vergleich zur latenten Verdünnungswärme ist, um so weniger Wärme wird bei der Auflösung latent. Bei dem salpetersauren Kali ist die durch die Affinität zum Wasser frei werdende Wärme nur gering, und also durch den Einflufs der latenten Verdünnungswärme die bei dem Lösen überhaupt latent werdende Wärmemenge bedeutend gröfser, als die bei dem Schmelzen latent werdende. Bei dem phosphorsauren Natron hält die latente Verdünnungswärme der durch die chemische Verbindung frei werdenden Wärme fast genau das Gleichgewicht, denn die bei dem Auflösen dieses Salzes latent werdende Wärmemenge ist fast genau gleich der latenten Schmelzwärme desselben bei der Auflösungstemperatur (die latente Schmelzwärme des phosphorsauren Natrons für 0° berechnet Person, auf Grund der Bd. LXIV, S. 181 f. besprochenen Ansichten, zu 54,5). Bei dem krystallisirten Chlorcalcium endlich ist die durch chemische Verbindung entwickelte Wärme beträchtlicher als die durch die

Verdünnung latent werdende, und bei der Lösung dieses Salzes wird defshalb weniger Wärme latent, als bei dem Schmelzen desselben. Letzteres Salz zeigt auch aus demselben Grunde bis zu einem gewissen Verdünnungsgrad die Eigenthümlichkeit, bei Lösung in einer gröfseren Menge Wasser weniger Wärme latent werden zu lassen; bei den andern Salzen ist die durch Zusatz von mehr Wasser hervorgebrachte latente Verdünnungswärme beträchtlicher als die durch den chemischen Effect frei werdende Wärmemenge, und dem entsprechend wird bei Lösung derselben in einer gröfseren Menge Wasser (bis zu einer gewissen Grenze) mehr Wärme gebunden, als bei Lösung in einer geringeren Menge Wasser.

Strahlende Wärme.

Provostaye und P. Desains *) haben den Polarisationszustand der Wärme- und Lichtstrahlen untersucht, welche unter verschiedenen Neigungswinkeln von rothglühendem Platin ausgesendet werden.

Wenn die theilweise polarisirten Wärmestrahlen unter schiefer Neigung auf eine Glimmersäule fallen, so ist die Menge der durchgelassenen Wärme verschieden, je nachdem die Brechungsebene rechtwinklig oder parallel zur Polarisationsebene steht. Bei gleichbleibendem Neigungswinkel kann das Verhältnifs dieser beiden Wärmemengen zur Charakterisirung des Grades der ursprünglichen Polarisation dienen. Um eine zu diesem Zweck dienliche Tafel zu erhalten, liefsen Provostaye und Desains vollständig polarisirte Wärme durch eine Quarzplatte nacheinander in verchiedenem Grade depolarisiren, der aus der Neigung

*) Ann. chim. phys. [3] XXXII, 112.

des Hauptschnitts der Quarzplatte gegen die Polarisationsebene der Wärmestrahlen leicht zu entnehmen war. Sie bestimmten dann das Verhältnifs der bei den beiden Hauptstellungen der Glimmersäule durchgelassenen Wärmemengen. Nachdem sie sich der Zuverlässigkeit der so erhaltenen Tafel durch verschiedene Controlen versichert hatten, fanden sie die folgenden Zahlen:

Winkel der ausfahrenden Strahlen mit dem Lothe	Menge der senkrecht zur Ausstrahlungsebene polarisirten Wärme
70°	0,70
60°	0,51
40°	0,26
30°	0,06 bis 0,07
0°	0,00.

Mit Platinmohr überzogenes Platin giebt unter einem Ausstrahlungswinkel von 70° nur 0,13 polarisirter Wärme, Kienrufs zeigt davon nicht die leiseste Spur.

Den Polarisationszustand des vom rothglühenden Platin ausgestrahlten Lichtes bestimmten Provostaye und Desains nach einer früher schon von E. Desains *) angewendeten Methode. Sie besteht im Wesentlichen darin, einen vollständig polarisirten Strahl zuerst durch eine parallel der Axe geschnittene Quarzplatte gehen zu lassen, und zwar unter verschiedenen Azimuten des Hauptschnitts, so dafs man nach und nach Strahlen von verschiedenem aber bekanntem Grade der Polarisation erhält, und dann den Einfallwinkel aufzusuchen, unter welchem ein Satz aus parallelen Glasplatten das Licht vollständig depolarisirt. Einmal auf diese Weise graduirt, kann der Satz Glasplatten dann zur Bestimmung des Polarisationsgrades irgend welchen Lichtes dienen.

Provostaye und Desains fanden für das vom rothglühenden Platin ausgehende Licht:

---

*) Ann. chim. phys. [3] XXXI, 286.

Ausstrahlungswinkel	Polarisationsgrad
70°	0,45
60°	0,32
50°	0,265.

Sie schreiben den merklichen Unterschied, welchen Wärme und Licht hinsichtlich des Polarisationsgrades zeigen, auf Rechnung des Unterschiedes der gröfseren Wellenlänge der Wärmestrahlen, welche doch zum gröfsten Theile aus dunkler Wärme bestehen.

Die Verfasser suchen im Einzelnen nachzuweisen, wie die erhaltenen Resultate in Uebereinstimmung sind mit einer Hypothese von Fourier, wonach die ausfliefsende Wärme an der äufsersten Oberfläche eine theilweise Zurückwerfung nach Innen, die wirklich austretende jedoch keine Brechung erleiden soll. Die innere, wie die äufsere Reflexion polarisire theilweise in der Reflexionsebene; die austretenden, wie die eindringenden Strahlen enthalten die Ergänzung an senkrecht zur Einfallebene polarisirtem Lichte. Substanzen, welche wie Kienrufs keine Polarisation bei der äufsern Reflexion hervorbringen, strahlen auch keine theilweise polarisirte Wärme aus.

Unabhängig von der gedachten Hypothese gelangen die Verfasser zu dem Resultate, dafs der Antheil rechtwinklig zur Ausstrahlungsebene polarisirter Wärme, welchen ein Element einer glühenden, gegen Aufsen völlig abgeschlossenen Platinfläche ausgiebt, mit dem Antheil parallel der nämlichen Ebene polarisirten Lichtes, welches das Element in derselben Richtung zurückwirft, sich jedesmal zu natürlicher (unpolarisirter) Wärme ergänzt. Der nämliche Satz gilt für die Lichtstrahlen, wie Provostaye und Desains durch specielle, aus ihren Beobachtungsresultaten entnommene Beispiele näher darthun. Da sie bei diesen Betrachtungen vorausgesetzt hatten, dafs die Reflexion der Wärme an rothglühendem Platin in gleicher Weise erfolge, wie an kalten Platinflächen, so beweisen sie nachträglich die Zulässigkeit dieser Annahme auf experimentellem Wege.

In einer zweiten Arbeit haben sich Provostaye und Desains *) mit der Bestimmung der Menge und des Polarisationszustandes der Wärme beschäftigt, welche bei der Zurückwerfung an matten Oberflächen *zerstreut* wird.

Wenn Wärmestrahlen senkrecht auf Flächen fielen, welche mit Bleiweifs, Zinnober, chromsaurem Blei, und pulverförmigem Silber überzogen waren, so ergab sich 1) dafs die ganze Menge der zerstreuten Wärme und das Gesetz ihrer Vertheilung unabhängig von der Incidenz ist, 2) dafs die in der Normale und unter der Neigung ϑ gegen dieselbe zurückgeworfene Wärme sich wie 1 : cos ϑ verhält. Nur das gepulverte Silber machte eine Ausnahme, indem bei diesem die normal reflectirte Wärme verhältnifsmäfsig intensiver war.

Auf 100 normal einfallende Strahlen ergab sich :

	die zerstreute Wärme	die absorbirte Wärme	
		berechnet	nach einer früheren Messung
Bleiweifs . . .	82	18	19
Zinnober . . .	48	52	51
Chroms. Bleioxyd	66	34	33
Gepulv. Silber .	76	24	21

Bei schiefem Einfall der Wärmestrahlen giebt das Silber im Sinne der regelmäfsigen Reflexion am Meisten zurück, und die ganze zerstreute Wärmemenge ändert sich mit der Incidenz; bei den drei andern Körpern erhält man in der normalen Richtung am meisten reflectirte Wärme und die Stärke der Diffusion ist von dem Einfallwinkel so gut wie unabhängig.

Fällt natürliche Wärme ein, so ist die regelmäfsig zurückgeworfene theilweise in der Reflexionsebene polarisirt; Wärmestrahlen, welche senkrecht zur Reflexionsebene polarisirt sind, und mehr noch die in der Reflexionsebene polarisirten werden bei der Zurückwerfung theilweise depolarisirt.

*) Institut 1851, 345.

Um das Verhalten der Lichtstrahlen mit dem der Wärmestrahlen zu vergleichen, liefsen Provostaye und Desains natürliches Licht senkrecht auf eine mit Platinmohr überzogene Platinfläche, auf mattes schwarzes Glas und auf eine berufste Fläche fallen. Die fast parallel mit diesen Flächen zerstreuten Strahlen zeigten sich stark in der Reflexionsebene polarisirt; dieser Zustand aber vermindert sich, je näher man das Auge der Normale bringt. Bei polirten Flächen soll diese Art der Polarisation von der normalen nur bis zu einer gewissen Grenze der schiefen Incidenz zu beobachten seyn, aufserhalb dieser Grenzen aber soll die zerstreute Wärme die entgegengesetzte Polarisation zeigen, wie Arago schon vor längerer Zeit beobachtet habe.

Anwendung des polarisirten Lichtes in chemischen Untersuchungen.

Biot hat in seinen Untersuchungen über Circularpolarisation, welche schon häufig Gegenstand von Mittheilungen in diesen Berichten waren, eine Abstraction unter dem Namen des *specifischen Rotationsvermögens* einer Substanz für einen bestimmten Farbenstrahl eingeführt. Es ist darunter die Drehung verstanden, welche die Polarisationsebene des betreffenden Farbenstrahls durch eine Schicht einer wirksamen Substanz von 1mm Dicke erfährt, wenn man sich die Substanz im Zustand einer hypothetischen Dichte = 1 denkt. Sowohl durch Biot's als durch Pasteur's zahlreiche Arbeiten ist die molekulare Natur der Circularpolarisation über jeden Zweifel erhoben, und Wilhelmy *) hat es darum für geeigneter gehalten, die Resultate seiner Messungen über die circularpolarisirende Kraft verschiedener

*) Pogg. Ann. LXXXI, 527.

organischer Verbindungen so zu geben, dafs sie die Wirkung ausdrücken, welche den Atomgewichten proportionale Mengen in gleichen Gewichtsmengen eines optisch unwirksamen Lösungsmittels und bei gleichem Querschnitte der angewendeten Röhre hervorbringen; diese Zahlen repräsentiren dann die *molekularen Drehungsvermögen* der Substanzen. Die Löslichkeitsverhältnisse gestatteten freilich nicht immer die Anwendung von den Atomgewichten proportionalen Gewichtsmengen. Wilhelmy hat in diesem Falle eine Reduction vorgenommen unter der Voraussetzung, dafs die Menge des Lösungsmittels ohne Einflufs auf die Circularpolarisation sey.

Die in der folgenden Uebersicht enthaltenen Ablenkungen wurden bei 15° C. und bei Anwendung einer Glasröhre erhalten, welche bei 150mm Länge 13,85 Gramme destillirtes Wasser fafste.

Name der Substanz	Gelöste Gewichtsmenge	Lösungsmittel	Grade der Drehung		Atomgewicht (O=100)	Moleculares Drehungsvermögen
			weifs. L.	roth. L.		
	mgr.					
Rohrzucker . . .	4309	Wasser	+ 32°,5	+ 25°	2154,5	+100 weifs. L.
Nicotin	1301	Alkohol	— 16			
„ mit Salzsäure .	„	„	+ 1 (?)			
Santonin . . .	500	„	— 9	+ 6,7	3005	—332,3 weifs. L.
Hämatoxylin . .	1849	„		+ 13,5		
Jalappin . . .	2000	„		— 7		
Campher . . .	6000	„	+ 31	+ 22	968,8	+ 30,7 weifs. L.
Phloridzin . . .	2377	„	— 11	— 8,7	2082,5	— 59,2 weifs. L.
Chinin	1782	„	— 24	— 20	2055,5	—174 weifs. L.
„	891	„	— 12,5	— 9,65		
„ mit Salpetersäure	„	„	— 17			—241,4
„ „ Phosphorsäure	„	„	— 15			—213
Schwefelsaures Chinin	1000	Wasser mit Schwefels.	— 24,5	— 16,7		
Valeriansaures „	„	Alkohol	— 16	— 13		
Salzsaures „	500	„	— 10			
Cinchonin . . .	454	„	+ 12		1942	+ 315,8
„ mit Oxalsäure	494	„	+ 12,5			+ 302
„ „ Phosphors.	952	„	+ 23,5			+ 295
„ „ Salpeters.	930	„	+ 20			+ 257
„ „ „	465	„	+ 10			
Chinidin . . .	374	„	+ 9,5	+ 8		
„ mit Salpeters.	„	„	+ 9,75			
„ „ Phosphors.	„	„	+ 10			
„ „ Salzsäure	„	„	+ 10			
„ „ Schwefels.	„	„	+ 11,5			
Brucin	984	„	— 8		3448	—172,5 weifs. L.
„ mit Phosphors.	„	„	0			
Narcotin mit Schwefels.	936	Wasser	+ 5,5		4694	+ 169
Essigsaures Morphin .	490	„	— 4			
Salzsaures Codeïn .	578	„	— 5			
Ol. Cubeb. æth. . .	7460	Alkohol	— 33,5			
Ol. Valer. æth. . .	7480	Aether	— 15,5			
Balsamus Copaivae .	7560	Aether mit Alkohol	— 11,5			

Das moleculare Drehungsvermögen des Rohrzuckers ist hier = 100 angenommen. — Aufserdem fand Wilhelmy, dafs in einer Säule von 150mm Länge *Ol. Succin. alb.* das weifse Licht — 12°, *Ol. Ricini* + 6°, *Ol. Crotonis* das rothe Licht + 8°, ferner in einer Säule von 39mm Länge, *Balsam. Copaiv.* das weifse Licht — 4°,5 ablenkte. Theïn oder Caffeïn gab selbst in einer 400mm langen Säule keine Wirkung.

Pasteur *) hat in einer Arbeit über Circularpolarisation organischer Körper die Fragen zu beantworten gesucht, ob alle Körper, welche im aufgelösten Zustande die Polarisationsebene drehen, hemiëdrische Krystallform haben, und ob die (unsymmetrische) Hemiëdrie immer das Vorhandenseyn des Drehungsvermögens anzeigt.

Das *Asparagin* krystallisirt hemiëdrisch. Es ist, ebenso wie die *Asparaginsäure*, zu wenig in Wasser löslich, um in diesem Zustande merkliche optische Wirkungen zu geben. Solche Wirkungen erhält man dagegen durch Lösungen jener Substanzen in Alkalien und Säuren. Ist ε die in der Gewichtseinheit einer Lösung enthaltene Gewichtsmenge der wirksamen Substanz, δ die Dichte der Flüssigkeit, l die Länge der Beobachtungsröhre, bei welcher die für die Uebergangsfarbe beobachtete Drehung = $\alpha°$ ist, so nennt man nach Biot

$$(\alpha) = \frac{\alpha}{l\,\varepsilon\,\delta}$$

das specifische Drehungsvermögen der Substanz für die Uebergangsfarbe. Pasteur fand (den Decimeter zur Einheit genommen):

	(α)
Lösung des Asparagins in Natron	— 7°,5
„ „ „ „ Ammoniak	— 11,2
„ „ „ „ Salpetersäure	+ 35,1
„ „ „ „ Salzsäure	+ 34,4.

*) Ann. chim. phys. [3] XXXI, 67.

Obgleich die bis jetzt bekannt gewordenen chemischen Einwirkungen der Alkalien und Säuren auf das Asparagin sehr ähnlich sind, sieht man, dafs sie in optischer Beziehung nicht blofs ungleich grofse, sondern auch dem Sinne nach verschiedene Einwirkung ausüben. Dasselbe findet sich bei der Asparaginsäure wieder.

				(a)	
Lösung der Asparaginsäure in Ammoniak				— 11°,7	
„	„	„	„ Natron	— 2,2	(unsicher)
„	„	„	„ Salzsäure	+ 27,7	
„	„	„	„ Salpetersäure	+ 27,3.	

Durch die Ansicht, wonach das Asparagin ein Amid der Aepfelsäure ist, wurde P a s t e u r veranlafst, auch diese Säure der optischen Untersuchung zu unterwerfen. Als allgemeines Resultat fand er die gröfste Aehnlichkeit zwischen dem optischen Verhalten der Aepfelsäure mit dem der Weinsäure. Das Drehungsvermögen der Aepfelsäure wird durch Borsäure erhöht, zugleich das Dispersionsgesetz geändert; alle übrigen Säuren vermindern das Drehungsvermögen oder kehren selbst den Sinn der Drehung um. Ueberhaupt zeigt sich der Sinn der Drehung leicht veränderlich, er wird häufig durch ganz geringfügige Umstände veranlafst. Auch mit dem Wassergehalt und der Temperatur der Lösung scheint das specifische Drehungsvermögen der Aepfelsäure zuzunehmen, wie diefs B i o t bei der Weinsäure so ausführlich nachgewiesen hat. Im Einzelnen ergab sich:

	(a)
Saures äpfelsaures Ammoniak	— 7°,2
Dasselbe in reiner Salpetersäure gelöst .	+ 5,6
Neutraler äpfelsaurer Kalk in Salzsäure	+ 10,9
„ „ „ „ Ammoniak	+ 4,3
Aepfelsaures Antimonoxydkali	+ 115,5.

Die grofse Aehnlichkeit im Verhalten der Aepfel- und Weinsäure, dazu das Zusammenvorkommen von Aepfelsäure mit

rechtsdrehender Weinsäure in den Früchten veranlafst Pasteur anzunehmen, dafs eine Säure in die andere übergehen könne, und wohl auch noch eine der linksdrehenden Weinsäure entsprechende Aepfelsäure existire.

Fumarsäure, Maleïnsäure und Brenzweinsäure gaben keine merklichen Ablenkungen. Ein besonders interessantes Verhalten zeigte der *Chlornatriumtraubenzucker* :

$$C_{24}\ H_{24}\ O_{24}\ Na\ Cl + 2\ (HO),$$

welcher in unsymmetrischer Hemiëdrie krystallisirt. Er war aus diabetischem Harn dargestellt, welcher, zur Syrupdicke eingedampft, mit Wasser verdünnt und mit Chlornatrium versetzt, lange Zeit stehen gelassen worden war. Die sich absetzenden Krystalle wurden mit verdünntem Alkohol abgewaschen und mehrmals umkrystallisirt.

Es wurden 9gr,978 der krystallisirten Verbindung in 100gr,062 Wasser bei 17° C. gelöst und in einer 500mm langen Röhre die Drehung der Polarisationsebene der Uebergangsfarbe in 8 aufeinander folgenden Stunden beobachtet. Es ergab sich :

		α			(α)
10^h	8′	41°,3	2^h	8′	23°,0
11	8	32 ,2	3	8	22 ,3
12	8	26 ,9	4	8	21 ,8
1	8	24 ,7	5	8	21 ,6.

Von da an änderte sich die Drehung nicht weiter. Berechnet man mit den Zahlen $l = 500$, $\varepsilon = 0{,}090676$, $\delta = 1{,}03968$, $\alpha = 21°{,}6$ das specifische Drehungsvermögen, so erhält man :

$$(\alpha) = + 47°{,}14.$$

Man kann leicht berechnen, dafs diese optische Kraft eben so grofs ist, als wenn der Traubenzucker unverbunden in der Lösung enthalten wäre. Eine Trennung des Zuckers vom Chlornatrium als wirklichen Grund dieser Erscheinung anzunehmen, dagegen streitet die Analogie des krystallisirten Traubenzuckers

selbst, welcher nach Dubrunfaut unmittelbar nach seiner Auflösung in Wasser ein fast doppelt so grofses Drehungsvermögen zeigt, als einige Stunden später. Hier müfste man eine Trennung des Krystallwassers beim Acte der Lösung als Grund der Erscheinung annehmen, und doch, wenn man den krystallisirten Traubenzucker vor der Auflösung durch Erhitzen auf 100° von seinem Krystallwasser befreit, so zeigt er die Abnahme des Drehungsvermögens in gleichem Mafse. — Der Chlornatriumtraubenzucker nimmt, wenn er erhitzt wird, den kleinsten Werth seines Drehungsvermögens rascher an, als in niedriger Temperatur.

Aus der Lösung von ameisensaurem Strontian krystallisiren zwar zwei symmetrische Hemiëdrieen, jedoch nicht in gleicher Menge, wie diefs bei der Rechts- und Linksweinsäure stets der Fall ist. Beide Hemiëdrieen zeigen gar keine Wirkung auf das polarisirte Licht. „Diese Thatsachen", bemerkt Pasteur, „führen zu der Annahme, dafs die Hemiëdrie des ameisensauren Strontians nicht auf der Gruppirung der Atome im chemischen Molecul, sondern auf der Anordnung der physikalischen Molecule im Krystall beruhen." Mit dem Verschwinden der krystallinischen Structur bei der Auflösung verschwindet dann auch alles Unsymmetrische.

Dafs die schwefelsaure Magnesia kein optisches Drehungsvermögen besitze, möge sich wohl, meint Pasteur, daraus erklären, dafs es sich nur um wenige Minuten im Winkel handele, um die allerdings nicht coïncidirenden Hemiëdrieen in coïncidirende zu verwandeln.

In einer weiteren Mittheilung bemerkt Pasteur *), dafs nach einer Entdeckung von Dessaignes saures fumarsaures Ammoniak in Asparaginsäure übergeführt werden könne. Da nach den obigen Mittheilungen die Asparaginsäure optisch wirke,

*) Compt. rend. XXXIII, 217.

die Fumarsäure aber unwirksam sey, so hätte man den bis jetzt noch nicht vorgekommenen Fall der Darstellung einer optisch wirksamen Substanz aus einer unwirksamen.

Allein Pasteur fand, dafs die nach Dessaignes dargestellte Säure sich zwar in allen chemischen Beziehungen der Asparaginsäure gleich erwies, jedoch optisch unwirksam war. Auch die nach Piria's Methode aus der unwirksamen Asparaginsäure gewonnene Aepfelsäure wirkte nicht auf das polarisirte Licht, während die aus optisch wirksamer Asparaginsäure nach der nämlichen Methode gewonnene Aepfelsäure in chemischer, krystallographischer und optischer Beziehung der natürlich vorkommenden Aepfelsäure sich vollkommen gleich verhält.

Die optisch neutrale Natur der unwirksamen Aepfelsäure überträgt sich auch in ihre Salze. Die Krystallformen der correspondirenden Verbindungen der wirksamen und unwirksamen Substanzen sind zuweilen sehr nahe übereinstimmend, bei andern vollkommen verschieden und nicht aufeinander zurückzuführen. Zu der ersteren Klasse gehören der saure äpfelsaure Kalk und das saure äpfelsaure Ammoniak; nur tragen die wirksamen Salze hemiëdrische Facetten, welche den unwirksamen entsprechenden Verbindungen abgehen. Dagegen gehören die Asparaginsäure und das asparaginsaure Natron zwei verschiedenen Krystallsystemen an, je nachdem sie optisch wirksam sind, oder nicht. Pasteur glaubt, dafs in den Fällen der letzten Art Dimorphismus statthabe.

Die Ansicht, als ob die unwirksame Asparaginsäure und Aepfelsäure Mischungen aus gleichen Mengen rechts- und linksdrehender Säuren seyen, erklärt Pasteur für unzulässig. Er hält es dagegen für wahrscheinlich, dafs auch ein unwirksames Asparagin und eine unwirksame Weinsäure darstellbar seyn müfsten.

Chemische Wirkungen des Lichts und Photographie.

Draper *) hat sich mit der Beantwortung der Fragen beschäftigt, in welcher Weise chemische Strahlen auf die lichtempfindlichen Substanzen wirken, welche Veränderungen dabei der Strahl und welche die Substanz erfährt.

Er geht dabei von der Ansicht aus, dafs die Theilchen der Materie sich in einem fortwährenden Schwingungszustand befinden und dafs die Farbe der Körper, ihre Temperatur und endlich ihre chemische Constitution theils durch die Stärke, theils durch die Dauer der Vibrationen, welche sich durch den Aether fortpflanzen und auf die materiellen Theilchen übertragen, bedingt werde.

Um zunächst zu erfahren, ob durch Vermehrung der Intensität der chemisch wirkenden Strahlen, also durch Vergröfserung der Schwingungsamplitude der diese Strahlen fortpflanzenden Aetheriheilchen chemische Zersetzungen hervorgebracht werden können, welche unter Einwirkung der nämlichen Strahlen von geringerer Intensität nicht zu Stande kommen, wandte Draper eine Convexlinse von 5 Zoll Durchmesser an, welche durch ein Uhrwerk so bewegt wurde, dafs während des Fortgangs der Sonne der Brennpunkt der Linse an einer und derselben Stelle verharrte. An diese Stelle konnten in Näpfchen von Kohle oder Platin oder in Glaskolben diejenigen Substanzen gebracht werden, welche der Wirkung der Strahlen ausgesetzt werden sollten. Letztere waren im Brennraume 625mal verdichtet, wenn man von der unvollkommenen Durchsichtigkeit des Glases und dem Verlust durch Reflexion absieht. Der wirkliche Wärmeeffekt war freilich geringer, da durch Strahlung und Leitung der Substanzen im Brennraume ein grofser Theil der

*) Phil. Mag. [4] I, 368.

empfangenen Wärme verloren geht. Bei 20° Temperatur im Schatten wurde Kupfer im Brennraume der Linse sogleich geschmolzen, ebenso Kupferoxyd. Eisendraht schmolz erst in einer Perle von phosphors. Natron-Ammoniak, Platinschwamm schmolz gar nicht.

Die Wasserzersetzung, welche in Chlorwasser durch Sonnenlicht eingeleitet wird, erfolgte im Focus der Linse bedeutend rascher. Jod und Brom gaben unter denselben Umständen keine Wasserzersetzung. Chlorsilber schmolz im Focus rasch zu einer röthlichen Flüssigkeit, Kupferoxydul wurde geschmolzen, Cyanquecksilber sublimirt, keiner dieser Körper aber zersetzt. Dasselbe geschah mit saurem chromsaurem Kali, welches doch in dünner Ausbreitung auf Papier vom Sonnenlicht zersetzt wird. Aus oxalsaurem Eisenoxyd entwickelte sich im Focus Kohlensäure weit rascher, als bei unverdichtetem Licht, aber das Endresultat war das nämliche, ein Niederschlag von gelbem oxalsaurem Eisenoxydul, welcher sich nicht weiter veränderte.

Eine grofse Menge anderer Versuche mit Sauerstoff- oder Schwefelverbindungen des Bleis, Quecksilbers, Zinns, Mangans, Chroms, Wolframs und mit Berlinerblau gaben Wirkungen, welche sämmtlich auf Rechnung der erhöhten Temperatur zu setzen waren und keineswegs zu dem Schlusse berechtigten, als ob die concentrirten Lichtstrahlen chemische Wirkungen hervorbringen könnten, welche die unverdichteten nicht geben. Nur die Geschwindigkeit des chemischen Actes konnte durch die Verdichtung der Strahlen erhöht werden.

D r a p e r gelangte zu der Ueberzeugung, dafs chemische Wirkung unzertrennlich ist von der Absorption der Lichtstrahlen und sich dieser letzteren proportional verhält. Wurde eine Röhre mit einer Lösung von oxalsaurem Eisenoxyd in eine weitere Glasröhre gesenkt, welche mit der nämlichen Lösung gefüllt war, und liefs man dann das Licht einwirken, so begann die Gasentwickelung im Innern erst dann, nachdem die

umgebende Schichte vollkommen zersetzt war. Erhöhte man die Temperatur der Lösung, so färbte sie sich braun, absorbirte das Licht stärker und zersetzte sich in gleichem Verhältnifs rascher. Entgegengesetzten Effekt erhielt man, wenn man der Lösung Oxalsäure zusetzte, und ihr dadurch eine grüne Färbung gab. Bei prismatischer Zerlegung des durch die Lösung gegangenen Lichtes fand Draper, dafs der nämliche Strahl am stärksten absorbirt war, welcher auf die Lösung die kräftigste chemische Wirkung äufserte. Ein Strahl, welcher von einer Daguerreotypplatte reflectirt wird, auf welche er gewirkt hat, bringt auf einer zweiten Platte keine Veränderung mehr hervor. Ein Strahl, welcher durch Chlorwasser ging, bringt in einer zweiten Schicht der nämlichen Substanz keine Zersetzung hervor; er wirkt nicht auf Papier, welches mit einer Lösung von saurem chromsaurem Kali getränkt ist, wenn er zuvor eine Schichte dieser Lösung durchdrungen hat.

Wenn man eine Silberplatte jodirt, so durchläuft dieselbe bekanntlich eine Reihe von Farbentönen, welche bekanntlich von der Dicke der Jodsilberschichte abhängig sind. Mit dem Farbenton ändert sich aber auch die Empfindlichkeit der Schichte gegen das Licht; die gelbe Farbe deutet die gröfste, die stahlgraue Farbe die geringste Empfindlichkeit gegen das Licht an. Im ersten Fall werden die gelben Strahlen reflectirt und die chemisch wirksamen blauen und violetten Strahlen absorbirt, im letzten Fall findet diese Absorption nur in sehr geringem Mafse statt.

Draper stellt über den Zusammenhang der Absorption mit der chemischen Wirkung die folgende Hypothese auf. Die Strahlen, welche auf eine lichtempfindliche Substanz, z. B. auf oxalsaures Eisenoxyd treffen, setzen die Molecule derselben in Bewegung und wenn die Constitution des combinirten Molecüls der Art ist, dafs nicht alle Atome gleich leicht den Schwingungen von bestimmter Dauer folgen können, so wird

einestheils der Strahl von der entsprechenden Brechbarkeit nur unvollkommen fortgepflanzt, anderntheils werden die Atome veranlafst, sich zu trennen, es erfolgt eine chemische Zersetzung. Während bei Einwirkung der Wärmestrahlen sich die molecularen Schwingungen nach allen Seiten hin auf die benachbarten Molecule übertragen, so liegt es gerade in der Natur der chemischen Wirkung, dafs hier eine solche Uebertragung nicht stattfinden kann und hierdurch ist die Schärfe der photographischen Abbildungen bedingt. Ob überhaupt eine chemische Wirkung eintritt, hängt hiernach von der Schwingungsdauer oder Brechbarkeit des Strahles ab, die Quantität der Wirkung aber steht im Verhältnifs der Intensität der Strahlen. Hat ein Strahl, indem er durch eine sehr verdünnte Lösung einer lichtempfindlichen Substanz geht, nicht seine volle Wirkung ausgeübt, so kann er, durch Reflexion zu der nämlichen Lösung zurückgeschickt, nochmals wirken.

Draper fand z. B. in zwei mit verdünntem Chlorwasser gefüllten Glaskölbchen, hinter deren einem ein concaver Reflector aufgestellt war, bei Anwendung gleich intensiver Strahlen die Gasentwickelung im Verhältnifs von 18 : 55 stehend. Wurde ein solches Glaskölbchen so weit unter Quecksilber gesenkt, dafs das wirksame Lichtbüschel eben noch am oberen Theil der Kugel eintreten konnte, so war in Folge der sich oft wiederholenden Reflexionen die chemische Wirkung verdreifacht. Das umgebende Quecksilber verhinderte in diesem Falle eine merkliche Temperaturerhöhung. Eine künstliche Färbung des Chlorwassers mit Goldchlorid, Salzsäure oder Jodtinctur schwächte die chemische Wirkung, obgleich sie die Absorption erhöhte. Nur die Strahlen, welche auf die zu zersetzenden Molecule selbst treffen, kommen der chemischen Wirkung zu gute.

Draper brachte es beim Jodiren einer Silberplatte durch allmäliges Decken mit Schirmen dahin, dafs er die Farben, welche die verschieden dicken Jodsilberschichten andeuten, in

parallelen Streifen nebeneinander hatte. Liefs er dann das Licht eine gewisse Zeit gleichmäfsig auf die ganze Platte einwirken, so erschien die Wirkung in den gelben Streifen am stärksten, in den blauen geringer und in den stahlgrauen war sie fast Null. Draper will diesen Unterschied einer Interferenz der an der vorderen und an der hinteren Fläche der empfindlichen Schichte reflectirten Strahlen zuschreiben. Die Dicken der veränderten gelben Schichten verhielten sich wie 2 : 1, während die in der Mitte dazwischenliegende unveränderte Schichte eine Dicke von 1½ hatte.

Wirkte dagegen ein prismatisches Spectrum auf eine ganz gleichmäfsig präparirte Silberplatte, so zeigte sich 1) an der äufsersten Grenze des Roth gar keine Wirkung, 2) im Roth selbst dagegen eine Wirkung, vermöge welcher diese Stelle durch Quecksilberdämpfe einen weifsen Ton annahm, 3) im Gelb keine Wirkung, 4) im Indigo das Maximum der Wirkung, 5) aufserhalb des Violett keine Veränderung.

Draper glaubt, dafs die Veränderungen an die Stellen fielen, wo die Wellenlängen 1 und 2 auftrafen, während die Wellenlängen ½, 1½, 2 ½ keine Veränderung zu erzeugen vermochten, oder selbst, wenn man gleichzeitig, oder vor Einwirkung der Sonnenstrahlen, Tageslicht auffallen liefs, die Wirkung desselben rückgängig machten.

Endlich beschreibt Draper noch ein Experiment, welches ihm ebenfalls die positive und negative Wirkung der Lichtstrahlen zu beweisen scheint. Er stellte einer Daguerreotypplatte in gleichem Abstande zwei Kugeln gegenüber, welche, die eine mit der inneren, die andere mit der äufsern Belegung einer Leydener Flasche verbunden waren, so dafs bei der Entladung der Funken von der ersten Kugel zur Platte und dann von der Platte zur zweiten Kugel übergehen mufste. An beiden Stellen der Platte fand sich nach dem Schlag und der Behandlung mit Quecksilberdämpfen ein weifsblauer Fleck von $^1/_{40}$ Zoll im Durchmesser.

Es folgte dann ein schwarzer Ring von $^1/_{10}$, ein weifser Ring von $^1/_8$ Zoll Durchmesser, hierauf noch ein schwarzer Ring und endlich ein weifslicher Fleck von unbestimmter Begrenzung.

Die Versuche mit geradelinig oder circular polarisirtem Lichte hatten keine anderen Resultate, als die mit gewöhnlichem Lichte. Die Bemühungen Draper's, das Licht durch starke Magnete an der Quelle zu polarisiren, blieben bis jetzt noch ohne Erfolg.

Am Schlusse seiner Abhandlung bemerkt Draper, dafs die Unfähigkeit der Atome eines Moleculs, gleichzeitig die Schwingungen einer gewissen Dauer anzunehmen, nicht immer und nicht ausschliefslich die Ursache der chemischen Wirkungen des Lichtes seyn könnten. Phosphor werde durch das Licht in Farbe und Consistenz verändert und gleichzeitig auch in seinem chemischen Verhalten. Er werde aus seiner Lösung in Aether gefällt, liefere ein in seinen Eigenschaften verändertes Phosphorwasserstoffgas und sey schwerer oxydirbar. Die Zersetzung der Phosphorsäure im Vegetationsprocefs beruhe auf dieser Ueberführung des Phosphors in den passiven, schweroxydirbaren Zustand. Die Zersetzung der phosphorsauren Salze und der Kohlensäure in den Pflanzen durch das Licht schreibt Draper der nämlichen Einwirkung der chemischen Strahlen auf den Phosphor und einer ähnlichen auf den Kohlenstoff zu.

Claudet ist darauf aufmerksam geworden, dafs die zur Photographie dienenden Objectivlinsen, wenn sie für die leuchtenden Strahlen möglichst vollkommen achromatisirt sind, eine andere Brennweite der chemisch wirkenden, als der leuchtenden Strahlen haben. Ist die Linse nicht vollständig oder ist sie übercompensirt, so ist die Brennweite der photographischen Strahlen kürzer oder länger, als die der Lichtstrahlen. Weiter glaubt Claudet sich überzeugt zu haben, dafs der Abstand der beiden Brennpunkte bei Anwendung des nämlichen Linsensystems mit der Tages- und Jahreszeit und der geographischen Lage, überhaupt mit dem Zustand der Atmosphäre veränderlich

sey. Er fand endlich, dafs gerade diejenigen Linsen, in welchen die beiden genannten Brennpunkte weiter auseinander treten, die wirksamsten sind, weil bei ihnen die Einwirkung der photographischen Strahlen nicht durch eine entgegengesetzte der gelben Strahlen gehemmt wird.

Um unter den verschiedenen genannten Umständen die chemische Kraft zweier Objectivlinsen vergleichen zu können, construirte Claudet *) ein eignes Instrument, das *Dynactinometer*. Es besteht aus einer dünnen, schwarz gefärbten metallischen Scheibe, welche mit einer vom Mittelpunkt nach dem Umfange gehenden Spalte versehen ist und sich an einer Axe dreht, welche durch eine mit jener parallel, fest aufgestellten weifsen Scheibe geht. Letztere ist mit einer ähnlichen Spalte versehen und beide Scheiben sind etwas in Form einer Schraubenfläche gebogen, so dafs bei der Drehung die schwarze Scheibe durch den Einschnitt über die weifse greifen und sie allmälig zu immer gröfserem Theil bedecken kann. Der Sector, welcher in dieser Weise bedeckt werden kann, trägt zwei concentrische Kreise; an dem weiteren ist eine Eintheilung in 20 Segmente mit fortlaufender Numerirung in arithmetischer Reihe, an dem engeren dagegen eine Theilung in 8 Segmente mit den Nummern 0, 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64 angebracht. Die schwarze Scheibe wird mittelst der Hand oder besser durch ein Uhrwerk so bewegt, dafs sie in jeder Secunde, oder einem andern kleinen Zeitabschnitte, ein Segment mehr am weiteren Kreise deckt und dafs somit das letzte Segment in dieser Zeit 20mal mehr Licht in die Camera obscura senden kann, als das erste. Doch sind die Unterschiede bei dieser arithmetischen Reihe so gering, dafs Claudet sich gewöhnlich der inneren Eintheilung in 8 Segmente bedient, deren erstes immer bedeckt bleibt, während das zweite 1 Secunde, das dritte 2, das vierte 4 Secunden lang u. s. f.

*) Phil. Mag. [4] I, 478.

Licht in die Camera obscura sendet. Der photographische Effect jedes Segmentes entspricht der Lichtintensität, welche während der gegebenen Zeit von ihm entwickelt wird.

Um zwei Objectivgläser zu vergleichen, werden zwei dunkle Kammern dem Dynactinometer gegenübergestellt und mit möglichst gleichpräparirten Daguerreotypplatten oder photographischen Papieren versehen. Giebt nun bei Anwendung der arithmetischen Reihe in der einen Kammer das vierte, in der andern das achte Segment das erste sichtbare Bild, so ist das erste Objectivglas doppelt so wirksam, als das zweite. Bei Anwendung der geometrischen Reihe werden dann die Segmente 3 und 4 die zuerst sichtbaren seyn. Diese Art zu schliefsen setzt freilich eine vollkommen gleiche Empfindlichkeit der Platten oder Papiere in beiden Instrumenten voraus. Da man dieser nicht gewifs seyn kann, so räth Claudet, die Platten immer zuvor mit dem Photographometer *) zu prüfen. Die Producte der in letzterem Instrument und im Dynactinometer erhaltenen Zahlen verhalten sich umgekehrt, wie die Wirksamkeit der Objectivgläser.

Mittelst dieser Apparate hat Claudet gefunden, dafs nicht nur das Verhältnifs der Wirksamkeit zweier Objectivgläser veränderlich ist, sondern auch verschiedene Theile des nämlichen Objectivglases sich in dieser Beziehung ungleich verhalten. Dafs weitere Trennung des photographischen von dem leuchtenden Brennpunkte mit besserer photographischer Wirksamkeit Hand in Hand geht, erklärt Claudet daraus, dafs alle Umstände, welche die Atmosphäre trüben, die gelben Strahlen in entschiedenes Uebergewicht bringen und zunächst absorbirend auf den brechbarsten Theil des Spectrums wirken, so dafs diejenigen chemischen Strahlen übrig bleiben, welche dem Gelben näher

*) Diese Annalen LXVIII, 191 und LXXII, 175.

liegen, die chemische Wirkung überhaupt aber zugleich bedeutend geschwächt erscheint.

Es würde zu weit führen, Claudet in alle einzelnen Betrachtungen zu folgen, mittelst deren er die scheinbaren Anomalien in den photographischen Erfolgen aus dem Zustand der Atmosphäre, der besondern Art der Achromatisirung der Gläser, ja aus der schwachen eigenthümlichen Färbung derselben und dem Polarisationszustand des atmosphärischen Lichtes herzuleiten sucht. Claudet selbst giebt als Zweck vieler dieser Betrachtungen an, dafs er die Aufmerksamkeit der Optiker von Fach auf den Gegenstand lenken wolle. „Bis jetzt", sagt er, „haben die Optiker ihre Kunst und Wissenschaft nur angewendet, um Instrumente frei von sphärischer und chromatischer Abweichung zu schaffen, als wenn sie Telescope zu bauen hätten, und doch ist die Aufgabe eine ganz verschiedene. Bei dem Telescop handelt es sich darum, zwei Gläser, deren optische Eigenschaften man kennt, so zu verbinden, dafs alle Strahlen, welche weifses Licht bilden, in einen Punkt convergiren — die Brechung und Zerstreuung der photographischen Strahlen aber ist eine andere. Die Künstler müssen daher bei der Construction photographischer Objectivgläser ausschliefslich auf diese Strahlen Rücksicht nehmen. Man erhält dann keine scharfen sichtbaren Bilder auf der Glastafel, aber desto schärfere Photographieen."

Claudet hebt endlich noch hervor, wie es natürlich sey, dafs Künstler, welche nur Landschaften mit geringen Objectivöffnungen aufnehmen, wenig oder nicht mit den bezeichneten Umständen zu kämpfen hätten. Die Abweichungskreise seyen hier auch bei unzweckmäfsiger Achromatisirung klein genug, um nicht schädlich zu wirken. Bei Aufnahme von Porträts aber, wo wegen der Nähe des Gegenstandes und der Gröfse der Objectivöffnung (welche zur Abkürzung der Wirkungszeit unentbehrlich) weit divergentere Lichtbüschel in Anwendung kom-

men, machten sich jene Umstände in vollem Maſse geltend und verdienten alle Aufmerksamkeit.

Wenn man eine Silberplatte chlort, etwa dadurch, daſs man sie in einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd und Chlornatrium als positiven Pol einer electrischen Säule anwendet, so bildet sich auf derselben, wie E. Becquerel *) fand, in der Camera obscura das prismatische Bild mit seinen eigenthümlichen Farben ab.

Niépce de St. Victor **) hat in einer sehr groſsen Zahl von Versuchen, in welchen er die Lösungen zahlreicher Chlormetalle prüfte, zwar einige interessante neue Beziehungen aufgefunden, allein die Farben zu fixiren, wodurch allein diese Entdeckungen zur praktischen Anwendung geeignet würden, ist ihm so wenig, wie E. Becquerel gelungen. Als vorzüglichstes Resultat hebt Niépce hervor, daſs die Chlorverbindungen, welche der Weingeistflamme eine gewisse Farbe ertheilten, auch die in diesen Lösungen gechlorten Silberplatten zur Annahme der nämlichen Farbe vorzugsweise geeignet machten. Die Silberplatte wurde jedesmal in gesättigtes Chlorwasser getaucht, welchem ein derartiges Chlorid zugesetzt war. Für photographische Abbildung der rothen Farben erwies sich Chlorstrontium, für Orange Chlorcalcium und Choruranium, für Gelb unterchlorigsaures Natron, Chlornatrium oder Chlorkalium, auch reines Chlorwasser geeignet. Auch bei Anwendung einer Mischung von Salzsäure mit einem Kupfersalz erhielt man ein schönes Gelb. Grün bildete sich bei Anwendung von Borsäure, Chlornickel oder gewisser Kupfersalze ab; Blau und Indigo mit dem Doppelsalz von Kupferchlorid und Salmiak, Violett mit Chlorstrontium und schwefelsaurem Kupferoxyd.

---

*) Diese Annalen LXXII, 176.

**) Compt. rend. XXXII, 834.

Chlorwasserstoffsäure ertheilt der Alkoholflamme gelbe, blaue und grüne Farbe, eine Silberplatte mit dieser Säure präparirt nimmt alle Farben an. Körper, welche der Flamme keine Färbung ertheilen, befähigen auch die Silberplatte nicht zur Aufnahme von Farbentönen.

Chlorantimon, chlorsaures Bleioxyd und Chlorzink, welche die Flamme weifs färben, sollen mit solchen Substanzen, welche die Silberplatte für eine Farbe disponiren, gemischt, dem Bilde einen weifslichen Grund verleihen. Doch scheinen diese Versuche noch viel Schwankendes zu enthalten. Eine durch Kupferchloridlösung präparirte Silberplatte z. B. nimmt alle Farben an.

Ueberhaupt theilt Niëpce alle Chlorverbindungen bezüglich ihrer photographisch disponirenden Wirkung in vier Klassen:

Die *erste* Klasse enthält diejenigen Körper, welche der Silberplatte die Fähigkeit ertheilen, eine oder mehrere Farben anzunehmen, sie geben zugleich alle gefärbte Flammen. Es gehören dahin die Chloride von Eisen, Kalium, Kupfer und Nickel, die unterchlorigsauren Salze von Natron und Kalkerde, sowie Chlorwasser und feuchtes Chlorgas.

Die *zweite* Klasse enthält Verbindungen, welche die Silberplatte zwar lichtempfindlich machen, jedoch nicht für eine Farbe disponiren, sie geben keine gefärbten Flammen. Es gehören hierher die Verbindungen des Chlors mit Arsen, Antimon, Brom, Gold, Jod, Platin, Schwefel und Wismuth.

Die *dritte* Klasse enthält die Chlorverbindungen, welche für sich allein die Silberplatte nicht lichtempfindlich machen, auch keine gefärbten Flammen geben. Wenn sie aber mit einem Kupfersalze gemengt werden, bildet sich Chlorkupfer und dann vermögen sie die Platte für die Aufnahme von Farben zu disponiren. Hierher gehören die Verbindungen des Chlors mit Aluminium, Barium, Cadmium, Calcium, Kobalt, Mangan, Magnesium, Natrium, Phosphor, Silber, Strontium, Zink und Zinn. Chlorwasserstoffsäure, verdünnt mit ein Zehntel Wasser und ge-

mischt mit salpetersaurem Kupferoxyd macht die Platte für die Aufnahme aller Farben empfindlich.

Die *vierte* Abtheilung enthält die Verbindungen, welche mit einem Kupfersalze zusammen zwar die Platte lichtempfindlich machen, jedoch nicht zur Färbung disponiren. Sie geben für sich allein keine gefärbten Flammen, mit dem Kupfersalz nur eine grüne Flamme. Es sind diefs Chlorquecksilber und chlorsaures Bleioxyd.

Noch nicht untersucht hat Niépce die Verbindungen des Chlors mit Cerium, Chrom, Cyan, Iridium, Kohlenstoff, Molybdän, Palladium, Silicium, Rhodium, Titan, Wolfram und Zirconium.

Niépce hebt ferner hervor, was auch E. Becquerel schon beobachtet hatte, dafs die gechlorte Silberplatte durch Erhitzen mit der Weingeistlampe sich rothbraun, kirschroth, hellroth, röthlichweifs und endlich weifs färbt, dafs es aber am besten ist, sie dann anzuwenden, wenn sie den kirschrothen Ton angenommen hat.

Was die speciellen Angaben über Präparation der Platten betrifft, so nahm Niépce stets die Chlorverbindung und Wasser im Gewichtsverhältnifs von 1 : 3. Bei Anwendung von Salzsäure mit einem Kupfersalz verdünnte er mit ein Zehntel Wasser. Mischungen, welche aus mehreren Substanzen zusammengesetzt waren, wurden durch Filtriren und Abgiefsen möglichst klar gemacht, und von der Flüssigkeit nie mehr auf Einmal angewendet, als hinreichte, um höchstens zwei Platten zu präpariren, weil sie bei jeder Operation bedeutend an Wirksamkeit verlieren.

Nur ganz reines Silber giebt lebhafte, schöne Farben, bei 0,718 Feingehalt der Legirung fallen die Farben schon sehr trüb aus. Die vollständig gereinigte Platte wird plötzlich in die Lösung getaucht und einige Minuten lang darin gelassen, um eine hinreichend dicke Schicht zu bekommen. Sie wird alsdann mit Wasser abgespült, mit der Weingeistlampe getrocknet,

und bis zur kirschrothen Färbung erhitzt. Immerhin dauert es 2—3 Stunden, bis das Bild in der Camera obscura zu Stande kommt. Mit der Beschleunigung des Processes hat sich Niepce noch nicht beschäftigt. In der That würde diefs vergebliche Mühe seyn, bevor ein Mittel zum Fixiren der Bilder gefunden ist.

E. Becquerel *) hat sich folgender Vorrichtung bedient, um die Erzeugung eines elektrischen Stroms allein durch die chemische Wirkung der Lichtstrahlen nachzuweisen. Zwei vollkommen gleiche und rein präparirte Silberplatten werden nebeneinander in ein mit sehr verdünnter Schwefelsäure gefülltes Glasgefäfs eingetaucht. Die Dicke der empfindlichen Schichte, nach den Farben dünner Blättchen bemessen, mufs wenigstens dem Grün der fünften Ordnung entsprechen, wenn der elektrische Effekt der chemischen Einwirkung des Lichtes nicht allzuschnell zu Ende gehen soll. Die präparirten Flächen der Silberplatten sind parallel der Vorderfläche des Glasgefäfses aufgestellt und die übrigen Wände des letzteren sind geschwärzt. Ferner sind die beiden Platten mit den Drahtenden eines Multiplicators von wenigstens 3000 Umwindungen in Verbindung. Sobald ein Bündel Sonnenstrahlen auf die eine Silberplatte fällt und die photogenische Wirkung beginnt, setzt sich die Multiplicatornadel in rasche Bewegung. Das Licht einer 1 Decimeter von der Platte abstehenden Wachskerze reicht hin, die Nadel um 12 bis 15° abzulenken. Der Strom geht von der beschienenen Platte durch den Multiplicator zur andern Silberplatte. Wenn die empfindliche Schicht hinlänglich dick ist, dauert der Effect mehrere Stunden lang in unveränderter Stärke fort. Bei geringerer Dicke wird die Ablenkung sehr bald schwächer.

E. Becquerel fand auffallender Weise bei Anwendung eines Prismas, dafs der elektrische Effekt der chemisch wir-

*) Compt. rend. XXXII, 83.

kenden Strahlen nur vom Roth bis zum Violett, also nicht über die Grenze des Violett hinausgeht, und dafs die stärkste Wirkung in die Mitte des Spectrums, sehr nahe dahin fällt, wo Fraunhofer die gröfste Lichtstärke beobachtete.

Bei Absorption durch gefärbte Medien fand Becquerel jedesmal da die chemisch-elektrische Thätigkeit des Lichtes verschwinden, wo die sichtbaren Strahlen ausgelöscht waren. Die Ausmittelung des Verhältnisses zwischen der Intensität des Lichtes und derjenigen der chemisch-elektrischen Wirkung hat noch nicht den hinreichenden Grad von Genauigkeit erreicht.

Glenisson und Terreil *) haben ein Verfahren angegeben, den Daguerre'schen Bildern die lästige Spiegelung zu benehmen, ohne dabei ihrer Feinheit Eintrag zu thun. Es besteht darin, das Bild nach dem Waschen in unterschwefligsaurem Natron mit verdünntem Königswasser zu behandeln. Das die weifsen Stellen hervorbringende Amalgam soll hierdurch in ein Gemenge von Chlorsilber und Chlorquecksilber verwandelt werden. Der erstere Körper wird aber bekanntlich durch den letzteren verhindert, sich am Lichte zu färben. An den dunkeln Stellen des Daguerre'schen Bildes bringt das Königswasser reines Chlorsilber hervor, welches sich am Lichte schwärzt. Die der französischen Akademie vorgelegten Proben des gedachten Verfahrens wurden in der That ganz frei von Spiegelung, übrigens aber von etwas mattem Ansehen befunden.

Le Moyne **) hat ein neues Verfahren angegeben, Lichtbilder auf Albuminschichten darzustellen. Er läfst das Eiweifs längere Zeit stehen und versetzt es durch Zusatz von $1/2$ Gramm Zucker auf ein Eiweifs in eine leichte Gährung, wodurch es sich besser klärt als durch Schlagen. Nachdem später noch

---

*) Institut 1851, 74.

**) Compt. rend. XXXIII, 305; Institut 1851, 297.

2,5 bis 3 Gramm Zucker auf jedes Eiweifs zugesetzt sind, wird das Albumin auf Glas aufgetragen und nach dem Trocknen bei einer Temperatur von 40° in ein Bad von Jodtinctur getaucht, welcher 1/40 ihres Volums Salpetersäure zugesetzt ist. Den gewöhnlichen Zusatz von Essigsäure zur Silberlösung läfst Le Moyne weg; er taucht die Platte zuerst in eine Lösung von salpetersaurem Silber (1 Thl. auf 10 Thle. Wasser), dann in ein Bad von Fluorkalium und hierauf in eine zweite Silberlösung (1 Thl. auf 20 Thle. Wasser). Namentlich aber soll es sich als vortheilhaft erweisen, anstatt der zur Hervorrufung des Bildes gewöhnlich gebrauchten Gallussäure eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd bei einer Temperatur von 90° anzuwenden. Das Bild soll auf diesem Wege weit kräftiger werden, als die Albuminbilder gewöhnlich sind, ohne darum an Feinheit einzubüfsen. — Le Moyne fixirt die Bilder durch vollständige Wegnahme des Jodsilbers in einer Mischung von Cyankaliumlösung mit unterschwefligsaurem Natron. Die Bilder sind durch eine hellbraune, undurchsichtige Färbung in einem durchsichtigen Mittel dargestellt und können als negative oder als positive Bilder dienen, je nachdem man die Platte auf einen weifsen oder auf einen schwarzen Grund auflegt.

Poitevin *) hat sein schon früher bekannt gemachtes Verfahren **), wonach die Albuminschicht auf den zu Lichtbildern bestimmten Glastafeln durch Leim ersetzt wird, verbessert.

Bei der Auswahl des Leims soll man sowohl solchen anzuwenden vermeiden, welcher eisenhaltig ist, als auch solchen, welcher nach dem Aufgiefsen auf die Glasplatten nicht leicht Gallerteconsistenz annimmt.

Der Leim wird in kleine Stückchen geschnitten und 1 Gr. mit 30 Grm. Wasser in eine Porcellanschale gelegt; nachdem

*) Compt. rend. XXXII, 927.

**) Compt. rend. XXX, 647.

er sich etwas mit Wasser getränkt, wird er in gelinder Wärme aufgelöst und abgeschäumt. Man setzt dann 15 Tropfen gesättigte Jodkaliumlösung zu, mischt gut, schäumt ab, oder filtrirt durch Leinwand, wenn der Leim unrein ist. Hierauf setzt man 4 bis 5 Tropfen einer Lösung von Jod in verdünnter Jodkaliumlösung zu, nimmt dann mit einer Pipette 10 bis 12 Cubikcentimeter der Leimlösung und läfst sie auf die horizontal gelegte und gelinde erwärmte Glasplatte laufen, breitet sie mit einem Spatel gleichförmig aus und hebt die Platte endlich an einer Ecke, um das Ueberschüssige ablaufen zu lassen. Auf einer kalten Unterlage, etwa einer Marmorplatte, läfst man den Leimüberzug nunmehr Consistenz gewinnen. In der heifsen Jahreszeit, wo diefs längere Zeit erfordern würde, nimmt man 1,5 oder 2 anstatt 1 Gramm Leim auf 30 Gramme Wasser.

Hat die Schichte Gallerteconsistenz, so bringt man die Platte, mit der Leimschichte nach Unten, 4 bis 5 Minuten lang auf den gewöhnlichen Jodirkasten, senkt sie dann auf ein Bad von salpetersaurer Silberlösung (1 auf 10). Hat man 2 Gramme Leim auf 30 Gramme Wasser genommen, so wendet man die Silberlösung in gröfserer Verdünnung an (1 auf 16). Diese Lösung sowohl, als die später angewendete Gallussäure, sollen an einem kühlen und dunkeln Orte aufgestellt seyn. Nachdem die Benetzung der Leimschichte stattgefunden hat, kehrt man die Platte um und senkt sie mit der Leimschichte nach Oben nochmals in's Bad, etwa 10 bis 12 Secunden lang. Hierauf reinigt man die leimfreie Seite der Platte und setzt sie dann in den Rahmen der Camera obscura, die Leimschichte dem Objectiv zugekehrt und die hintere Seite durch einen Deckel gegen das Licht geschützt.

Für Abbildung von Landschaften mit dem einfachen Objectiv und von Porträts mit dem Doppelobjectiv sind 1 bis 1,5 Minuten Zeit erforderlich. Man kann mit dem Leim alle bekannten Beschleunigungsmittel verbinden, mit Ausnahme der Essigsäure,

welche dem Leim die gallertartige Beschaffenheit benimmt. Ein kleiner Zusatz von arabischem Gummi wirkt günstig.

Man bringt nun die Platte in ein Bad von Gallussäure (5 auf 1000) und läfst die Schatten gehörig dunkeln, fixirt dann mit unterschwefligsaurem Natron, wascht 1 bis 2 Stunden in gewöhnlichem und endlich noch in destillirtem Wasser und läfst trocknen.

Die Uebertragung auf positive Bilder geschieht wie gewöhnlich.

Da die weitere Verbreitung der Photographie, namentlich ihre Gestaltung zu einem nützlichen Industriezweig, nur zu erwarten ist, wenn man die positiven Abdrücke in weit kürzerer Zeit und in dem nämlichen Verhältnifs wohlfeiler darzustellen vermag, so haben sich verschiedene Forscher mit der Vervollkommnung der Photographie in dieser Richtung beschäftigt.

Bayard *) ist es gelungen, durch eine vorläufige Präparirung des positiven Papiers dasselbe so empfindlich zu machen, dafs die positiven Abdrücke im Sonnenlichte in einer Secunde, bei einer Carcel'schen Lampe in weniger als einer Stunde erhalten werden können. Man kann danach bemessen, dafs auch zur Darstellung der positiven Bilder im Tageslicht nur eine sehr kurze Zeit erforderlich seyn wird. Das Verfahren ist das folgende:

Erste Präparation. Man löst in einem Liter Wasser sieben Gramme Jodkalium, zwei Gramme Bromkalium, zwei Gramme kohlensaures Ammoniak und ein Gramm Cyankalium auf. In diese Lösung läfst man das Papier, frei von Luftblasen, eine Viertelstunde lang tauchen, am besten in der Wärme, und hängt es dann zum Trocknen auf. Wenn es ganz trocken ist, wird es in einer Mappe aufbewahrt.

Zweite Präparation. Man setzt 10 bis 12 Gramme Jod zu 200 Grammen reiner Salzsäure; nach 12 Stunden, nachdem man

*) Compt. rend. XXXII, 552.

durch häufiges Schütteln die Sättigung der Lösung mit Jod befördert hat, setzt man 75 Gramme destillirtes Wasser zu. Wenn die Mischung vollkommen abgekühlt ist, giefst man etwas davon in eine Glas- oder Porcellanschale, deren Ränder 5 bis 6 Centimeter hoch sind, deckt mit einer matten Glastafel zu, schiebt dann ein Blatt des präparirten Papiers unter die Glastafel und läfst es 4 bis 5 Minuten den sauren Dämpfen ausgesetzt. Man schwenkt es hierauf etwas in der Luft und bringt es auf ein Bad von salpetersaurem Silberoxyd (1 : 12). Nach 5 bis 6 Minuten, wenn die vorher vorhandene Färbung ganz verschwunden ist, nimmt man das Blatt weg und trocknet es; erst wenn es vollkommen trocken ist, darf es der Wirkung des Lichtes ausgesetzt werden. Uebrigens behält es seine Empfindlichkeit mehrere Tage. Die Bilder werden nach der gewöhnlichen Art mit Gallussäure sichtbar gemacht und mit unterschwefligsaurem Natron fixirt.

Noch förderner scheint die folgende von Blanquart-Evrard *) angegebene Methode zu seyn. Dieselbe soll es möglich machen, in einem Tage 200 bis 300 positive Abdrücke desselben negativen Bildes zu vollenden, so dafs der Preis von 5 bis 6 Francs auf 5 bis 15 Centimes herabgesetzt werden könne.

Man soll ein recht dünnes Papier wählen, weil dieses weniger Silberlösung absorbirt, und es nach einer früher von Blanquart-Evrard **) beschriebenen Methode, welche wir hier nachtragen, präpariren. Zu einem halben Liter Milchserum, welches klar filtrirt ist, setzt man ein Eiweifs, erhitzt zum Sieden, filtrirt wieder und löst dann in der Kälte 5 pC. Jodkalium darin auf. Das Papier wird dann zwei Minuten lang eingetaucht, endlich an zwei Ecken mit Nadeln an einer gespannten Schnur befestigt und getrocknet. Man kann das so zubereitete

*) Compt. rend. XXXII, 555.

**) Compt. rend. XXX, 663.

Papier viele Monate lang aufbewahren, ohne dafs es seine Brauchbarkeit verliert. Anstatt einer Mischung von Serum mit Eiweifs kann man sich auch des Albumins allein zur Anfertigung trockner Blätter für negative, wie für positive Bilder bedienen.

Ein solches Blatt wird dann mit salpetersaurer Silberlösung so weit getränkt, als gerade hinreicht, es durchsichtig zu machen, hierauf in ein Bad von Gallussäure getaucht, welcher 5 bis 10 Procent Essigsäure zugesetzt sind. Nun legt man das Blatt auf eine Spiegelplatte, legt das negative Bild darüber und deckt mit einer zweiten Spiegelplatte. Es genügt, das Bild 10 bis 20 Secunden dem Tageslicht auszusetzen, sey es im Schatten, oder selbst im Innern der Zimmer, und kann dann ohne Unterbrechung zur Darstellung eines andern schreiten. In 2 bis 5 Minuten entwickelt sich das herausgenommene Bild vollständig unter den Augen des Arbeiters. Durch Eintauchen in Kochsalzlösung hemmt man das weitere Vorschreiten. Der Ton des Bildes ist der von mehr oder weniger dunkler Sepia; er geht in's Schwarze über, wenn man das Blatt in ein Bad von unterschwefligsaurem Natron mit einigen Tropfen Essigsäure bringt.

Talbot*) ist es gelungen, Platten für die Camera obscura so empfindlich zu präpariren, dafs eine Zeichnung oder Druckschrift, im Dunkeln dem Objectivglase gegenüber auf einer Scheibe in äufserst rasche Rotation versetzt, sich bei dem Licht des Entladungsschlages einer elektrischen Batterie vollkommen deutlich abbildete. Die Beschreibung des Verfahrens der Zubereitung der Platte ist zwar etwas umständlich, allein in Anbetracht des wahrhaft aufserordentlichen Resultates theilen wir dieselbe hier vollständig mit:

1) Man mischt den reinsten Theil eines Eiweifses mit einem gleichen Volum Wasser, überzieht eine Glasplatte so gleichmäfsig

*) Compt. rend. XXXII, 911; XXXIII, 623.

wie möglich damit und trocknet stark am Feuer. Die trockne Eiweifsschichte darf kaum sichtbar seyn. 2) Man mischt salpetersaure Silberlösung mit viel Weingeist, so dafs 3 Gran des Salzes auf 1 Unze Weingeist kommen. 3) Man taucht die Glasplatte einige Augenblicke in diese Mischung und läfst sie dann abtrocknen. Die Albuminschicht spielt mit Farben und ist härter und unlöslicher geworden. 4) Man wascht mit destillirtem Wasser, überzieht dann mit einer zweiten Albuminschicht, welche man wie die erste, jedoch bei etwas geringerer Hitze, trocknet. 5) Zu einer Lösung von Eisenjodür setzt man ein gleiches Volum Essigsäure, dann 10 Volumina Alkohol und läfst die Mischung 2 bis 3 Tage stehen. Sie hat dann eine fahle Farbe und weinigen Geruch angenommen und ist in diesem Zustande vorzüglich brauchbar. 6) Die Platte wird in diese Lösung getaucht und nimmt dabei einen gelblichen Ton an. Man kann diese Operation im Tageslicht vornehmen und mufs nur die directen Sonnenstrahlen vermeiden. 7) Eine Lösung von 66 Gran salpetersauren Silberoxyds auf 1 Unze Wasser mischt man mit Essigsäure im Verhältnifs von 3 : 2. Nachdem man die Platte zweimal rasch in diese Lösung getaucht hat, hat dieselbe eine äufserst grofse Empfindlichkeit angenommen und mufs nun sogleich in die dunkle Kammer gebracht werden. 8) Wenn man die Platte nach stattgefundenem Lichteindruck in eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul taucht, welche vorher mit ihrem 2- bis 3fachen Gewicht Wasser verdünnt worden war, so kommt das Bild sogleich zum Vorschein. 9) Man wascht dann und taucht die Platte in eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron, wodurch das Bild verstärkten Glanz erhält. Man wascht hierauf das Bild nochmals und überzieht es, um ihm Schutz und Dauer zu verleihen, mit einer Firnifsschichte. Talbot nennt das Bild ein *amphitypes*, weil es negativ im durchgelassenen, positiv im reflectirten Lichte erscheint. Das letztere ist deutlicher sichtbar, doch kann man nach Talbot durch Abänderung der Verhält-

nisse in den chemischen Mischungen das Bild zu einem fast ausschliefslich negativen oder zu einem ganz positiven machen. Bei einer gewissen Neigung der Platte sah Talbot auch ein positives Bild im durchgelassenen Lichte, nur fehlten die hellsten Parthieen ganz in demselben, indem diese Stellen vollkommen durchsichtig erschienen, also die hinter der Platte befindlichen Gegenstände sehen liefsen.

Wirkung des Magneten und elektrischen Stroms auf das polarisirte Licht.

Die von Faraday entdeckte Erscheinung, dafs Körper unter dem Einflufs des Magneten oder des elektrischen Stromes die Fähigkeit erhalten, die Polarisationsebene des Lichtes zu drehen, ist bezüglich ihrer Gesetzmäfsigkeiten noch wenig studirt worden. Faraday hatte zwar gefunden und Bertin *) bestätigt, dafs die Drehung immer in einerlei Sinn mit der Richtung des wirklichen elektrischen Stromes und dessen Intensität proportional, oder, im Falle der Anwendung eines Magneten, im Sinne der Ampère'schen Molecularströme erfolgt; Bertin hatte ferner ausgemittelt, dafs die Drehung der Polarisationsebene in geometrischer Reihe abnimmt, wenn der Abstand der betreffenden Substanz von der Polfläche in arithmetischer Reihe wächst; allein ein bestimmter Zusammenhang zwischen der Stärke des Magnetismus einerseits und der Drehung der Polarisationsebene andererseits war damit nicht gegeben. Wiedemann **) hat es unternommen, das von Faraday aufgestellte Gesetz der Proportionalität zwischen Stromintensität und Drehung unter verschiedenen Umständen zu prüfen. Er bediente sich einer von

*) Ann. chim. phys. [3] XXIII, 5.
**) Pogg. Ann. LXXXII, 215.

Broch zuerst angegebenen Methode, wonach die Drehung der Polarisationsebene für die den Fraunhofer'schen Hauptlinien entsprechenden Stellen des Spectrums mit hinlänglicher Schärfe gemessen werden konnte. Ein Heliostat sendete Sonnenlicht durch eine verticale Spalte in's dunkle Zimmer, welches von einem ersten Nikol polarisirt, dann auf die von der elektrischen Spirale umgebene drehende Substanz traf und hierauf durch den analysirenden Nikol ging. Das Lichtbüschel wurde endlich durch ein Prisma zerlegt, das Spectrum durch ein Fernrohr betrachtet. Man fand in dem Farbenbilde einmal die Fraunhofer'schen Linien und dann einen weiteren schwarzen Strich an der Stelle desjenigen Farbenstrahls, dessen Polarisationsebene nach der Drehung zu derjenigen des analysirenden Nikols rechtwinklig stand. Drehte man den letzteren, so durchwanderte der schwarze Strich das Spectrum und es wurden an einer Kreistheilung jedesmal die Drehungswinkel gemessen, für welche der schwarze Strich mit den Fraunhofer'schen Linien C, D, E, b, F, G coïncidirte.

Bei einer vorläufigen Anwendung seines Apparates zur Messung der Drehung durch gewöhnliches und rectificirtes Terpenthinöl, sowie durch Citronenöl, fand Wiedemann, wie diefs auch schon früher von Broch geschehen war, dafs die Drehungswinkel in etwas stärkerem Verhältnifs, als dem von Biot angegebenen des Quadrats der Wellenlängen wachsen. Auch verdient erwähnt zu werden, dafs manche Sorten Terpenthinöl rechts drehten, während man gewöhnlich bei dieser Substanz eine Drehung zur Linken beobachtet, dafs ferner die quantitativen Verhältnisse sehr ungleich sind, was die äufserst verschiedenartige Natur dieses Oels bei scheinbar gleicher Beschaffenheit darthut.

Die Resultate der Wiedemann'schen Hauptversuche waren:

1) das von Faraday aufgestellte Gesetz, wonach die Ablenkung der Polarisationsebene der Intensität des sie erzeugenden

Stromes proportional ist, bewährt seine Gültigkeit sowohl bei an und für sich drehenden Substanzen, als auch bei Körpern, welche für sich nicht die Polarisationsebene des Lichtes ablenken;

2) die Ablenkung der Polarisationsebene der verschiedenen Farben durch den galvanischen Strom ist bei drehenden, wie bei nicht drehenden Substanzen um so gröfser, je kleiner die Wellenlänge der betreffenden Farbe ist. Bei drehenden Substanzen, wie beim Terpenthinöl, ist diese Ablenkung proportional der schon durch die Substanz für sich hervorgerufenen Drehung jedes einzelnen Farbenstrahles.

Magnetismus und Diamagnetismus.

Tyndall *) hat die vielfach erörterte, aber noch nicht zum Abschlufs gebrachte Frage über die Polarität diamagnetischer Körper **) wieder aufgenommen. Poggendorff hatte bekanntlich angegeben, dafs ein zwischen den Magnetpolen äquatorial gerichtetes Wismuthstäbchen, wenn dasselbe von einer Kupferspirale umgeben und durch diese ein Strom geleitet werde, eine Ablenkung erfahre, und dafs man aus dem Sinne dieser Ablenkung schliefsen müsse, dafs die zur Längenrichtung des Stäbchens rechtwinkligen Durchmesser in der Art polarisch seyen, dafs ihre Pole mit den benachbarten des Magneten gleichartig sich verhielten, während bei den magnetischen Körpern bekanntlich immer das Umgekehrte stattfindet. Die von Poggendorff beobachtete Wirkung war nur sehr schwach und Tyndall war daher bemüht, den Versuch unter günstigeren Umständen zu wiederholen. Es gelang ihm diefs durch Darstellung eines

*) Phil. Mag. [4] II, 333.

**) Diese Annalen LXVIII, 146.

Wismuthstäbchens, in welchem die Hauptspaltungsrichtung rechtwinklig zur Längenrichtung stand und welches sich daher vermöge der bekannten Krystallrichtkraft axial einstellte.

Wurde das Stäbchen mit einer Spirale umgeben, deren Axe äquatorial gerichtet war, und ein Strom durchgeleitet, so erfolgte die Ablenkung im nämlichen Sinne, wie bei einem Eisenstäbchen, und diese Beobachtung bewährte sich, wenn die Richtung des Stroms oder die Pole des Elektromagneten gewechselt wurden. Um den Versuch Poggendorff's zu wiederholen, bediente sich Tyndall eines gewöhnlichen Wismuthstäbchens, aber auch dessen Ablenkung entsprach der vorher angeführten, sie war der von Poggendorff beobachteten entgegengesetzt, also der eines magnetischen Körpers gleich.

Wurde bei Anwendung des ersten Stäbchens die Axe der Spirale der Verbindungslinie der Magnetpole parallel gerichtet und dem Strom eine gleiche Richtung mit den Molecularströmen gegeben, wie sie nach Ampère's Theorie im Wismuth kreisen müssen, wenn dessen Südpol dem Nordpol des Magneten gegenübersteht, so zeigte sich, wie zu erwarten war, keine Ablenkung, welche dagegen eintrat, wenn dem Strom in der Spirale die umgekehrte Richtung der Molecularströme gegeben wurde.

Wir folgen Tyndall nicht in die theoretischen Erörterungen, mittelst welcher er das angedeutete Verhalten der Wismuthstäbchen zu erklären sucht, da der Verfasser selbst noch nicht für die vollkommene Bündigkeit seiner Betrachtungen einstehen will. Wir bemerken nur, dafs die Erklärungen sich auf die Faraday'sche Ansicht stützen, wonach magnetische Körper im magnetischen Felde stets den Punkten stärkster magnetischer Thätigkeit zustreben, diamagnetische Körper dagegen sich von diesen möglichst zu entfernen streben. Tyndall sucht die Veränderungen auszumitteln, welche durch die, das magnetische Feld durchströmende Electricität in den Intensitätsverhältnissen des Feldes hervorgebracht werden, und leitet dann aus diesem

Umstand die beobachteten Richtungsänderungen des Wismuthstäbchens ab.

E. Becquerel *) hat mittelst der Methode der Drehwage, welche in den vorjährigen Berichten dieser Annalen **) beschrieben worden ist, den Einflufs der Magnetpole auf eine grofse Menge starrer, tropfbarflüssiger und gasförmiger, magnetischer und diamagnetischer Körper untersucht, indem dabei die Stärke des Magneten, welche er innerhalb gewisser Grenzen variirte, mit einer Sinusboussole gemessen wurde. Die Wirkung auf tropfbarflüssige und gasförmige Körper wurde mittelst in dieselben tauchender Stäbchen nach dem Satze ***) bemessen, welcher ähnlich dem *Archimedischen* Principe sagt, dafs die Einwirkung der Magnetpole auf jene Stäbchen um die Wirkung auf die verdrängte Flüssigkeit oder das verdrängte Gas vermindert oder vermehrt erscheint, je nachdem die Wirkung auf die starre Substanz und die Flüssigkeit gleichartig oder ungleichartig ist.

Becquerel ist zu den folgenden Resultaten gelangt :

1) Die Substanzen, welche von den Magnetpolen in der Luft abgestofsen werden und den Namen diamagnetische Körper führen, wie Wismuth, Blei, Wachs, Wasser, werden, wenn sie ganz frei von magnetischen Beimengungen sind, im Verhältnifs des Quadrats der Stärke des Magnetpols abgestofsen. Es scheinen diese Körper keine dauernde Polarität anzunehmen. 2) Substanzen, wie das weiche Eisen, welche magnetisch angezogen werden, aber keine Spur dauernder Polarität annehmen, folgen dem nämlichen Anziehungsgesetze, wie die Körper unter Nr. 1. 3) Verschieden hiervon verhalten sich schwächer magne-

---

*) Ann. chim. phys. [3] XXXII, 68.

**) Diese Annalen LXXVI, 199.

***) Ebendaselbst LXXII, 199.

tische Substanzen, wie das Platin, und die eisenhaltigen Körper. Das Verhältnifs zwischen der Anziehung und dem Quadrat der Stärke des Magneten ist veränderlich und nähert sich erst bei sehr starkem Magnetismus einem constanten Werthe. Offenbar haben diese Körper eine merkliche Coërcitivkraft und werden insofern angezogen, wie Stahl. Beim Platin kann man in der That eine Polarität bemerken, welche eine gewisse Zeit andauert.

4) Eine andere Klasse von Körpern, wie Kohle, Glas, welche bei schwacher Kraft des Magneten angezogen, bei stärkerer abgestofsen werden, betrachtet Becquerel als zusammengesetzt aus Substanzen, welche den unter Nr. 1 und 3 angegebenen Gesetzen folgen.

Unter den Gasen ist der Sauerstoff allein magnetisch und im Verhältnifs ihres Sauerstoffgehaltes auch die Luft. Die Stärke der Anziehung bei gegebenem Volum verhält sich wie die Dichte des Gases.

Stickstoffoxydul, ölbildendes Gas, Kohlensäure, Cyan und Ammoniak werden, auf Stäbchen poröser Kohle verdichtet, merklich abgestofsen. Auf Stickstoffgas und Wasserstoffgas findet keine bemerkbare Wirkung statt.

Das magnetische Verhalten der Gase ist aufserdem noch von Faraday und Plücker studirt worden.

Plücker *) wandte die im Wesentlichen schon früher beschriebene Methode der Bestimmung mit der Wage an. Er hält diese Methode unter der dreifachen Voraussetzung für anwendbar, dafs die magnetisch afficirten Theilchen nicht inducirend aufeinander wirken (was bei schwach magnetischen Substanzen oder auch bei stark magnetischen, wenn sie durch Zwischenlagerung anderer Masse hinreichend vertheilt sind, wirklich der Fall ist), dafs für die verschiedenen Substanzen die Anziehung und Abstofsung eine gleiche Funktion der Ent-

*) Pogg. Ann. LXXXIII, 87.

fernung ist und bei verschiedener Stärke des Magneten in gleichem Verhältnifs zu- oder abnimmt. — An einer sehr empfindlichen Wage, deren Wagebalken aus Glasröhren construirt waren, wurde eine Glaskugel von etwa 4mm,5 Durchmesser, welche nacheinander mit verschiedenen Gasen gefüllt wurde, so angehängt, dafs sie auf den abgerundeten Endflächen der Anker eines grofsen Hufeisenelektromagneten in zwei Punkten symmetrisch aufstand. Aus dem Unterschiede der Anziehung der leeren und der mit irgend einem Gase gefüllten Kugel ergab sich die magnetische Einwirkung auf das Gas.

Sauerstoffgas erwies sich stark magnetisch, die Anziehung war der Dichte des Gases proportional. Dasselbe ergab sich für die atmosphärische Luft, doch fand Plücker die Anziehung dieser letzteren etwas gröfser, als sich nach ihrem Gehalt an Sauerstoffgas berechnet. Da das Stickstoffgas sich magnetisch indifferent verhält, so erklärt Plücker die gedachte Beobachtung durch die Annahme, dafs die gleichmäfsige Mischung beider Gase in der Luft in der Nähe des Magneten aufgehoben und das Sauerstoffgas etwas nach den Polen hin gezogen werde. Doch gelang es ihm nicht, diesen Unterschied eudiometrisch nachzuweisen.

Bei Stickstoffgas, Stickoxydulgas, Cyangas, Kohlensäure und Schwefelätherdunst zeigte sich keine bemerkbare magnetische Wirkung. Wasserstoffgas wurde wenig abgestofsen, in Gemengen aus Sauerstoffgas und Wasserstoffgas verhielt sich der Sauerstoff ganz so wie in reinem Zustande.

Bei der Vergleichung der Intensität des Magnetismus des Sauerstoffgases und Eisens gelangte Plücker *) zu einem Resultate, welches von dem früher von Becquerel **) gefundenen bedeutend abweicht. Er füllte die nämliche Kugel nach-

*) Pogg. Ann. LXXXIII, 108.

**) Diese Annalen LXXVI, 204.

einander mit Sauerstoffgas und einer ungesättigten Eisenchlorid-lösung. Das Verhältnifs der magnetischen Anziehungen ergab sich im Mittel aus mehreren gut übereinstimmenden Versuchen für gleiche Gewichte wie 8,0678 : 1. Das aus reinem Eisenoxyd mittelst Wasserstoffgas reducirte Eisen wurde mit einer Mischung von Schmalz und Wachs zu einer homogenen Masse zerrieben und so mit der Eisenchloridlösung verglichen. Das Verhältnifs der Anziehungen war für gleiche Gewichte Lösung und Mischung wie 1 : 22,821; oder für gleiche Gewichte Lösung und reines Eisen, wie 1 : 2304,9. Hieraus berechnet sich, wenn man den Magnetismus des Eisens zu 1000000 annimmt, der des Sauerstoffgases zu 3500, während Becquerel aus seinen Versuchen mit der Drehwage die fast zehnmal kleinere Zahl 377 fand. Der specifische Magnetismus des Eisens ist nach Plücker 285,7mal gröfser, als der des Sauerstoffs, das Atom des Eisens hat einen 81,8mal stärkeren Magnetismus, als das Atom des Sauerstoffs.

In der 25. Reihe seiner Experimentaluntersuchungen über Elektricität beschäftigte sich Faraday *) mit der Einwirkung des Elektromagneten auf die Gase. Zunächst suchte er eine in der Nähe der Pole etwa eintretende Dichtigkeitsänderung der Gase, insbesondere der atmosphärischen Luft, durch die brechende Wirkung der Luft auf einen dicht über die Polflächen hinstreifenden Lichtstrahl zu bestimmen; es war jedoch keine derartige Wirkung bemerkbar. Ebensowenig zeigte sich eine Volumänderung der Gase, welche zwischen den Polen in ein ringförmiges Gefäfs eingeschlossen waren.

Ein sehr empfindliches Magnetoscop für Gase erhielt Faraday, wenn er möglichst dünne Seifenblasen mit verschiedenen Gasen anbliefs und die Kugel mit geringer Adhäsion an der Seite des Blaseröhrchens anhing. Sauerstoffgas wurde in

---

*) Phil. Trans. 1851, Part I.

diesem Apparat kräftig angezogen, Salpetergas und ölbildendes Gas schwach diamagnetisch abgestofsen. In der That beobachtete man hier nur den Unterschied der Wirkung auf das betreffende Gas und die atmosphärische Luft, wenn man von der geringen Wirkung auf die Masse der Seifenblase absieht.

Diese Differentialwirkung stellte sich noch reiner heraus in einem Apparate, welchen Faraday für geeignet hält, als magnetisches Mefsinstrument zu dienen. Eine Torsionswage bestand aus einem Bündel von 60 gleichmäfsig gestreckten Coconfasern, — oben an einer verticalen Axe befestigt, welche einen horizontalen Index an einer Kreistheilung hinführte, — unten mit einem horizontalen Stabe beschwert, an dessen einem Ende ein 1½ Zoll langes Querstäbchen angebracht war. An den beiden Enden dieses Querstäbchens, 8½ Zoll vom Mittelpunkt der Drehung entfernt, hingen zwei ganz gleiche, dünn ausgeblasene Glasröhrenstücke herab, welche mit verschiedenen Gasen gefüllt und dann hermetisch verschlossen werden konnten. Der Apparat war gegen die Magnetpole so aufgestellt, dafs die beiden mit Gas gefüllten Glaskugeln zu beiden Seiten der Verbindungslinie der Pole, und zwar in gleichem Abstande von derselben schwebten. Waren beide Kugeln offen, also der innere Raum mit der umgebenden Luft in Verbindung, so beharrten sie an ihrem Orte, wenn der Magnet in Thätigkeit gesetzt wurde. Diefs war ein Beweis einer ganz gleichen Einwirkung der Pole auf die Glashüllen. Ebenso blieb das Gleichgewicht bestehen, wenn die Kugeln luftleer gemacht oder mit dem nämlichen Gase bei gleicher Dichte gefüllt wurden. Hat aber dasselbe Gas in beiden Kugeln ungleiche Dichte oder befinden sich verschiedene Gase in den Kugeln, so beobachtet man den Unterschied der Wirkung frei von jedem andern Einflufs, da die Einwirkung auf die Glashüllen und die verdrängte Luft nach beiden Seiten hin gleich ist. Das stärker angezogene Gas nähert sich der Axenlinie und treibt so das schwächer angezogene oder das abgestofsene

Gas aus dem magnetischen Felde. Die Torsion, welche man anwenden muſs, um beide Kugeln wieder in die anfängliche Lage zurückzuführen, wird ein genauer Maſs des Unterschiedes der Wirkung auf beide Gase seyn.

Sauerstoff trieb jedes andere Gas aus dem Felde. Dieses Gas, sowie atmosphärische Luft, zeigten sich um so stärker magnetisch, je dichter sie angewendet wurden. Stickstoffgas wird in atmosphärischer Luft abgestoſsen, allein man kann bekanntlich hieraus nicht mit Bestimmtheit entscheiden, ob dieses Gas diamagnetisch oder nur schwächer magnetisch ist, als Luft, oder endlich, ob es sich völlig neutral gegen die Pole verhält. Der beschriebene Apparat giebt auch über diesen Punkt Auskunft. Wurden nämlich beide Kugeln mit Stickstoffgas, aber von sehr ungleicher Dichte, gefüllt, so behaupteten sie ihre symmetrische Stellung gegen die Axenlinie, wonach also eine Anziehung oder Abstoſsung der Pole gegen Stickstoffgas überhaupt nicht stattfindet. Faraday will dieses Resultat mit einem zum Behufe genauer Messungen mit groſser Sorgfalt construirten Apparate nochmals controliren. Er fand ferner noch indifferent gegen die Einwirkung der Pole : Chlor, Bromdampf, Wasserstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd, salpetrigsauren Dampf, Salzsäure, schweflige Säure, Jodwasserstoffsäure, Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Steinkohlengas, Aetherdampf, Schwefelkohlenstoffdampf. Oelbildendes Gas und Cyan schienen schwach diamagnetisch zu seyn, Stickstoffoxydul und Stickstoffoxyd sind schwach magnetisch.

Bei einer Vergleichung des magnetischen Verhaltens von Sauerstoffgas und Eisenvitriol fand Faraday bei gleichem Volum die Magnetkraft von Sauerstoff so groſs, wie die einer wässerigen Eisenvitriollösung, welche das 17fache Gewicht des Sauerstoffs an Salz oder das 3,4 Gewicht an metallischem Eisen enthielt.

Auch die Aenderungen, welche in der magnetischen Einwirkung auf die Gase bei steigender Temperatur derselben stattfinden, hat Faraday auf's Neue untersucht. Er liefs den Gasstrom über eine glühende Platinspirale und dann durch das magnetische Feld gegen ein darüber angebrachtes Glimmerblatt strömen, welches mit einer dünnen Wachsschichte überzogen war. An der Stelle, wo das Gas auftraf, wurde das Wachs abgeschmolzen. — Ein heifser Strom gewöhnlicher Luft, in kalter Luft aufsteigend, wurde, als der Magnet in Thätigkeit gesetzt wurde, heftig abgestofsen und in der Umgebung abgekühlt, so dafs kein Wachs mehr abgeschmolzen wurde. Die magnetische Kraft des Sauerstoffgases nimmt bedeutend ab, wenn es erwärmt wird. Bei Kohlensäure und Stickgas war dagegen gar kein Einflufs der höheren Temperatur zu beobachten, wenn diese Gase völlig rein angewendet wurden.

Die auffallend starke Wirkung der Magnetpole auf Sauerstoffgas und atmosphärische Luft veranlafsten Faraday zu sehr umfassenden theoretischen Betrachtungen über die Wirkung der umgebenden Luft und der Atmosphäre im Ganzen auf die Richtung und Schwingungszahl einer Magnetnadel. Die täglichen und jährlichen Variationen der Deklination und Inklination der Magnetnadel, sowie der Intensität des Erdmagnetismus werden aus den Gleichgewichtsänderungen in der Atmosphäre, namentlich durch den Einflufs der Sonnenstrahlen erklärt und angedeutet, dafs umgekehrt die heftigsten Strömungen im Luftmeer durch den Erdmagnetismus bedingt seyn könnten. Obgleich wir nicht sicher sind, den geistreichen englischen Physiker in seinen tiefsinnigen Betrachtungen immer richtig verstanden zu haben, so wollen wir doch versuchen, die Hauptpunkte seines Ideenganges über die erwähnte Materie hier wiederzugeben.

Faraday legt bekanntlich schon seit längerer Zeit seinen theoretischen Betrachtungen über Magnetismus die Vorstellung von Magnetkraftlinien zu Grunde. Es sind diefs dieselben Linien,

welche man in der Nähe eines Magnetstabs mittelst Eisenfeile sichtbar machen kann; sie gehen in continuirlichem Laufe von Pol zu Pol und laufen in diesen Punkten am dichtesten zusammen. Wo diese Linien enger zusammenrücken, deuten sie eine Verstärkung der Kraft an dieser Stelle des magnetischen Feldes an. Da auch die Erde im Ganzen als ein Magnet wirkt, so gehen von den magnetischen Polen dieses grofsen Körpers Kraftlinien aus, welche zum Theil in den atmosphärischen Schichten, zum gröfseren Theil aber über der Atmosphäre im Weltraume zusammenlaufen. Die Richtung einer um ihren Schwerpunkt hin beweglichen Magnetnadel, welche frei von benachbarten störenden Einflüssen ist, fällt mit der Richtung der durch ihren Ort gehenden Kraftlinie zusammen. Freilich sind solche störende Einflüsse an den Orten, wo wir die Richtung der Magnetnadel beobachten können, wohl immer vorhanden, daher die unregelmäfsige Gestalt der Curven gleicher Deklination und Inklination. In bedeutender Höhe über der Erdoberfläche nehmen diese Curven ohne Zweifel eine weit regelmäfsigere Gestalt an.

Offenbar mufs jeder magnetische Körper, welcher in ein von regelmäfsig verlaufenden Kraftlinien durchzogenes Feld gebracht wird, jenen Linien neue Biegungen ertheilen. Faraday ist nun der Ansicht, dafs jeder magnetische Körper *) die Kraftlinien in sich verdichte, jeder diamagnetische sie auseinander treibe, vermöge einer Eigenschaft, welche er das *magnetische Leitungsvermögen* der Körper nennt, und welche die ersteren Körper in höherem Grade besitzen sollen, als die letzteren. Die magnetischen Körper streben stets den Orten zu, wo die Kraftlinien am dichtesten laufen, die diamagnetischen verhalten sich umgekehrt.

---

*) Faraday gebraucht den Ausdruck magnetisch nunmehr als allgemeine Bezeichnung und theilt die Körper nach ihren entgegengesetzten Eigenschaften in *paramagnetische* und *diamagnetische*.

Nach allem diesem mufs die Einwirkung der Sonne auf die Atmosphäre stetige, in täglicher und jährlicher Periode wiederkehrende Schwankungen der Kraftlinien zur Folge haben. Der am Tage vorzugsweise erwärmte Theil hat ein geringeres magnetisches Leitungsvermögen, als der beschattete Theil auf der Nachtseite, die Atmosphäre über der Sommerhälfte leitet schlechter, als die über der Winterhälfte der Erde. An der erwärmten Stelle der Atmosphäre werden in Folge hiervon die Kraftlinien auseinander weichen und stärkere Krümmung annehmen, und diese Störung äufsert ihren Einflufs durch das ganze System der Kraftlinien, welche dem Erdmagneten angehören. Der Zusammenhang zwischen der täglichen und jährlichen Variation der magnetischen Deklination einerseits und der Tages- und Jahreszeit gröfster und kleinster Wärme andererseits ist dem periodischen Verlaufe nach längst erkannt; Faraday glaubt in den angeführten magnetischen Eigenschaften der Luft den physikalischen Grund gefunden zu haben und weist im Einzelnen nach, wie die Deklinationsänderungen, deren genaue Aufzeichnung für einige Stationen der nördlichen und südlichen Erdhälfte er aus Sabine's neuestem Werke über Erdmagnetismus und Meteorologie entnimmt, ihrer Richtung und Zeitperiode nach aus seiner Ansicht sich erklären. Diesen speciellen Theil von Faraday's Arbeit, welcher ohnedem wohl nur mit Hülfe von Figuren verständlich werden könnte, müssen wir hier übergehen. Nur das bemerken wir noch, dafs Faraday das Vorauseilen der gröfsten Deklinationsänderung vor der Stunde der gröfsten Tageswärme daraus erklärt, dafs er annimmt, dafs die Temperaturänderungen in den höheren Schichten der Atmosphäre die dort verlaufenden Kraftlinien bereits verändert haben und diefs an der Richtung der Magnetnadel sich zu erkennen giebt, ehe an der Erdoberfläche selbst die höchste Tagestemperatur eingetreten ist. — Die Aenderungen der Intensität erklärt Faraday daraus, dafs eine Magnetnadel in kühlerer Luft weniger magnetische Kraftlinien in sich

vereinige, als in wärmerer, gegen welche das magnetische Leitungsvermögen der Nadel verhältnifsmäfsig stärker sey.

Unregelmäfsige Variationen der Magnetnadel müssen hiernach in Folge jeder localen Dichtigkeitsänderung der Atmosphäre eintreten, mag diese nun durch die Sonne, durch Winde oder Niederschläge veranlafst werden. Auch der Wirkung der Passatwinde, der Ebbe und Fluth in der Atmosphäre und selbst des Einflusses der erhitzten und zum Theil ihres Sauerstoffs beraubten Luft (?) in einer grofsen Stadt wie London, hat Faraday gedacht.

Wenn an einem Punkt der Atmosphäre plötzlich eine hinreichend starke Veränderung einträte, so müfste sich die davon abhängige Verschiebung der Kraftlinien fast momentan über die ganze Erde fühlbar machen und es würden sich aus einer solchen Quelle die bekannten magnetischen Stürme, welche häufig in Begleitung sehr starker Nordlichter auftreten, ableiten lassen, wenn nicht andererseits eine Schwierigkeit in der Annahme atmosphärischer Veränderungen von so grofser Ausdehnung und so plötzlichem Eintreten läge.

Faraday spricht zum Schlufs seiner Arbeit noch die Ansicht aus, dafs, wie eine diamagnetische Luftmasse von einer schwächer diamagnetischen oder einer paramagnetischen aus dem magnetischen Felde verdrängt würde, so auch unter dem Einflufs der erdmagnetischen Kraft schwächer magnetische Luftmassen von stärker magnetischen verdrängt werden könnten. Somit könnten stürmische Bewegungen in der Atmosphäre durch den Erdmagnetismus eingeleitet oder unter Umständen auch gehemmt werden.

Plücker *) beschreibt einige Versuche, welche ihn auf eine dauernde magnetische Polarität des Sauerstoffgases, also auf eine demselben inwohnende Coërcitivkraft schliefsen liefsen. Da dieser Schlufs, wenn er begründet erscheint, die seitherigen

*) Pogg. Ann. LXXXIII, 299.

Vorstellungen über das Wesen der Coërcitivkraft modificiren würde, so führen wir die gedachten Versuche hier etwas ausführlicher an. Eine mit einem Hahne verschlossene Kugel, mit Sauerstoffgas gefüllt, wurde dicht über den genäherten Halbankern an der Wage in's Gleichgewicht gebracht. 20 Milligramme wurden erfordert, die Kugel abzureifsen, wenn der Magnet in Thätigkeit gesetzt wurde. Man wendete nur 2 Milligramme Gegengewicht an, so dafs die Kugel noch mit einer Kraft von 18 Milligrammen an den Ankern haftete. Wurde der Strom unterbrochen und kurz darauf wieder in Gang gesetzt, so konnte die Kugel, welche sich langsam zu entfernen begonnen hatte, wieder zurückgeholt werden. Wurde der Strom durch einen Commutator umgekehrt, so ging die Kugel bis zu einer bestimmten Entfernung fort und wurde dann wieder angezogen. Wartete man nach der Unterbrechung, bis sich die Kugel einige Millimeter entfernt hatte, und schlofs dann im umgekehrten Sinne, so nahm man im ersten Augenblick deutlich eine Abstofsung wahr, die erst nach einiger Zeit wieder in Anziehung umschlug. Durch mehrmaliges Commutiren konnte die Kugel ruckweise immer weiter abgestofsen werden.

Wenn zwischen die Kugel und die Pole eine Glasplatte eingeschaltet war, so trat beim Wechseln des Stromes jedesmal völlige Abstofsung ein.

„Diese Versuche beweisen augenscheinlich", sagt Plücker, „dafs das Sauerstoffgas in gleicher Weise, wie feste Körper, magnetische Polarität erhält und dafs diese nicht zugleich mit der inducirenden Wirkung wieder verschwindet; ferner, dafs diese Pole sich umkehren mit der Umkehrung der inducirenden Pole, dafs aber, wie mehr oder weniger bei jedem festen Körper, Zeit dazu erforderlich ist. Die Coërcitivkraft des Sauerstoffgases scheint mir vollständig erwiesen."

Plücker fand die Coërcitivkraft des Sauerstoffgases in Gemengen desselben mit Stickstoffgas, Kohlenoxyd und Chlor

und selbst noch in chemischen Verbindungen, wie im Stickstoffoxydgas und in der salpetrigen Säure vor. Er wurde dadurch veranlafst, die Verbindungen von Sauerstoff mit mehreren andern Gasen auf ihre magnetische Natur zu untersuchen *).

Kohlenoxydgas und Chlor gaben für sich keine magnetische Wirkung. Gemenge dieser Gase mit Sauerstoffgas waren nur nach ihrem Gehalt an dem letzteren magnetisch. Eine allmälig eintretende Zunahme der Wirkung erklärt Plücker daraus, dafs das Sauerstoffgas nach dem unteren, den Ankern zunächst liegenden Theile der Kugel gezogen wurde. Messungen, welche mit Stickoxydgas und salpetriger Säure angestellt wurden, ergaben den specifischen Magnetismus:

	bei gleichem Gewicht	bei gleichem Volum
des Stickoxydgases . .	0,476	0,456
der salpetr. Säure .	0,226	0,342,

wobei der Magnetismus des Sauerstoffgases zur Einheit genommen ist. Doch hält Plücker die Zahlen für die salpetrige Säure für etwas zu grofs, weil sich ein Theil des nicht vollkommen getrockneten Gases zersetzt habe; er glaubt, dafs die specifischen Magnetismen von Stickoxyd und salpetriger Säure sich in der That wie 3 : 2 verhalten. Nimmt man dieses Verhältnifs an, so findet man den specifischen Magnetismus der salpetrigen Säure so grofs, als wenn sie ein Gemenge von Stickoxyd und Untersalpetersäure wäre. Da letztere Säure vom Magneten überhaupt nicht afficirt wird, mufs sie als wirkliche chemische Verbindung bestehen. Wäre sie ein Gemenge, worin Stickoxydgas vorkäme, so würde ihr diefs einen magnetischen Charakter verleihen.

Die Untersalpetersäure, in einer Kältemischung unter — 20° condensirt, verhielt sich als Flüssigkeit diamagnetisch. Merkwürdiger Weise ergab sich dasselbe Resultat mit der salpetrigen

---

*) Pogg. Ann. LXXXIV, 161.

Säure, welche zu einer grünen Flüssigkeit condensirt wurde. Da aber das aus dieser Flüssigkeit rückwärts entwickelte Gas nur äufserst schwach angezogen wurde, schliefst Plücker, dafs weder die grüne Flüssigkeit, noch das aus ihr entwickelte Gas reine salpetrige Säure sey.

Tyndall *) hielt es, um die diamagnetischen Erscheinungen vom richtigen Gesichtspunkte aus beurtheilen zu können, für nöthig, die Anziehung der Magnetpole auf weiches Eisen und Stahl bei unmittelbarer Berührung und sehr kleinen Abständen einer neuen Untersuchung zu unterwerfen. Die zahlreichen vorausgegangenen Untersuchungen über das Tragungsvermögen litten alle an zu grofser Ungenauigkeit, welche namentlich von der Unmöglichkeit herrührte, die anhaftenden Eisenstücke gleichmäfsig ein Mal wie das andere Mal abzureifsen. Tyndall hat diese Fehler fast ganz beseitigt, dadurch, dafs er eine Eisenkugel von einer eben abgeschliffenen Polfläche anziehen liefs, so dafs die Berührung immer nur an einer sehr kleinen Fläche stattfinden konnte. Durch vorausgehende stärkere Stromkraft wurde die Berührung in jedem Falle in gehöriger Innigkeit hergestellt. Verschiedene Lagen dünner Papierblättchen oder auf die Polfläche aufgestrichene dünne Collodionschichten bestimmten die kleinen Abstände. Die Hauptresultate seiner Untersuchung fafs Tyndall in den folgenden Sätzen zusammen :

1) Die wechselseitige Anziehung zwischen einem Elektromagneten und einer Kugel von weichem Eisen, wenn beide sic unmittelbar berühren, ist der Stärke des Magneten oder dem magnetisirenden Strome direct proportional.

2) Wenn eine constante, dem Magneten entgegenwirkende Kraft an der Kugel angebracht wird, so mufs, um dieser Kraf bei wechselndem Abstande zwischen Kugel und Magneten das

*) Pogg. Ann. LXXXIII, 1.

Gleichgewicht zu halten, die Stärke des letzteren wie die Quadratwurzel der Entfernung variiren.

3) Die wechselseitige Anziehung zwischen einer Kugel von weichem Eisen und einem Magneten, welcher durch einen constanten Strom erregt wird, verhält sich umgekehrt, wie die Entfernung zwischen Kugel und Magnet.

4) Die gegenseitige Anziehung eines Elektromagneten und einer Kugel von weichem Eisen, wenn beide voneinander durch einen bestimmten Zwischenraum getrennt sind, ist dem Quadrate des erregten Magnetismus proportional.

Der letzte Satz ist durch Combination von 2 und 3 erhalten. Uebrigens mufs, wenn sich die Anziehung bei unmittelbarer Berührung wie die erste Potenz, bei einem bestimmten Abstand wie das Quadrat der Stromstärke verhält, ein allmäliger Uebergang von dem einen zum andern Gesetze stattfinden. Diefs geschieht, wie Tyndall fand, auf einem äufserst beschränkten Raume, so dafs schon sechs der so äufserst dünnen Collodionschichten hinreichen, das quadratische Verhältnifs herzustellen.

Für die Untersuchung des Verhaltens diamagnetischer Körper bediente sich Tyndall *) der Drehwage in ganz ähnlicher Weise, wie sie Becquerel **) zu seinen Messungen gebraucht hatte. An einem Silberfaden hing ein Holzstäbchen, dessen Enden löffelförmig ausgehöhlt zur Aufnahme von Kugeln diamagnetischer Substanzen, wie von chemisch reinem Wismuth, natürlichem und geschmolzenem Schwefel oder Kalkspath, bestimmt waren. Links von dem einen, rechts von dem andern Ende befanden sich in horizontaler Lage Kerne von weichem Eisen, von Spiralen umgeben. Die Versuche, welche mit den genannten Substanzen bei wechselnder Stromstärke angestellt wurden, zeigten, dafs das Gesetz der diamagnetischen Abstofsung mit dem der mag-

*) Pogg. Ann. LXXXIII, 384.

**) Diese Annalen LXXVI, 199.

netischen Anziehung identisch sey. Plücker *) hatte aus seinen Versuchen bekanntlich andere Schlüsse gezogen, und Tyndall glaubt, dafs ersterer bei seinen Versuchen eine constante Gröfse müsse unberücksichtigt gelassen haben, deren Einflufs er durch das folgende Beispiel zu erläutern sucht. Wenn auf das eine Ende des Balkens eine Wismuthkugel, auf das andere ein Würfel von käuflichem Zink aufgelegt wurde, so wurde der Stab bei einem Strom von 10° (beobachtet an der Tangentenboussole) abgestofsen, kam aber bei 4° Ablenkung zur Ruhe. Bei Verstärkung des Stroms sollte man zunächst erwarten, den Stab in der angenommenen Gleichgewichtslage beharren zu sehen, da die Abstofsung des Wismuths und die Anziehung des Zinks in gleichem Verhältnisse zunehmen. Es tritt aber eine weitere Abstofsung ein und diese erklärt sich auch, wenn man bedenkt, dafs bei einer anfänglichen Ablenkung von 4° die Torsion des Fadens von 4° mit in Anschlag zu bringen ist.

Beträgt z. B. die Anziehung des Zinks in denselben Einheiten ausgedrückt 8°, also die Abstofsung des Wismuths $8 + 4 = 12°$, und wird die Stromkraft auf die vierfache gesteigert, so beträgt die Anziehung des Zinks 32°, die Abstofsung des Wismuths 48°. Die Torsion mufs also nun von 4 auf 12° wachsen, wenn wieder Gleichgewicht eintreten soll, daher die weitere Abstofsung.

Für die Annahme, woraus Tyndall und Knoblauch **) die Krystallrichtkraft erklärten, nämlich dafs der Magnetismus oder Diamagnetismus der Masse nach gewissen Richtungen (bei optisch einaxigen Körpern z. B. in Richtung dieser Axe) stärker sey, als nach andern, hat Tyndall mittelst der Drehwage entscheidende Beweise gefunden. Kugeln aus Kalkspath, aus Spatheisenstein, Würfel aus Eisenvitriol und Wismuth wurden in ver-

*) Diese Annalen LXXII, 201.

**) Ebendaselbst LXXVI, 205.

schiedener Lage in die Vertiefungen des Balkens gebracht. In den Stellungen 1 und 3 waren die optischen Axen parallel den Axen der Eisenkerne, in den Stellungen 2 und 4 rechtwinklig dagegen. Folgendes waren die unter verschiedenen Umständen beobachteten Resultate :

Stellung	Kalkspath, Abstofsung		Eisenvitriol, Anziehung
1	28,5	57	43,0
2	26,5	51	36,3
3	27,0	53	40,0
4	24,5	48	34,5.

Beim Spatheisenstein ergaben sich folgende Anziehungen :

Stromstärke	Anziehung in der ersten Stellung	Anziehung in der zweiten Stellung
15°	4,3	30,5
20°	8,0	56
25°	12,9	32,5
30°	20,0	142,5.

Ein Wismuthwürfel von 6mm Seitenlänge zeigte folgende Abstofsungen :

Stromstärke	Abstofsung : leichteste Spaltung parallel der Magnetaxe	leichteste Spaltung rechtwinklig zur Magnetaxe
20°	11,7	8
30°	34,8	23
40°	78,0	53
45°	111	76,5
50°	153	110.

Bei dem Eisenvitriol steht die Anziehung in den beiden Hauptlagen daher im Verhältnifs von 7 : 6, bei dem Wismuth die Abstofsung im Verhältnifs von 15 : 11.

Um weiter die Ursache des mit der Richtung verschiedenen Magnetismus experimentell zu beleuchten, bildete Tyndall einen Würfel aus Wismuthpulver und Gummiwasser so, dafs die Masse nach einer Richtung etwas stärker comprimirt war, als nach

der andern. Im magnetischen Felde stellte sich diese Richtung äquatorial, in der Drehwage wurde der Würfel nach dieser Richtung etwa anderthalbmal stärker abgestofsen, als nach der dazu rechtwinkligen. Bei Anwendung von gepulvertem Spatheisenstein stellte sich die Compressionsrichtung axial und der Würfel wurde in dieser Richtung am stärksten angezogen.

Der Einwand, dafs die kleinen krystallinischen Theilchen durch die Compression wieder eine parallele Axenrichtung annähmen, wird schon dadurch so gut wie ganz entkräftet, dafs die Compressionsrichtung, gegen welche sich die Flächen der kleinen Krystallschüppchen doch jedenfalls rechtwinklig einstellen würden, sich äquatorial richtet, während im Krystall die zu den Hauptspaltungsflächen rechtwinklige Richtung sich axial stellt. Auch könnte das Verhältnifs der Abstofsung in den beiden gedachten Richtungen bei dem Modell auf keinen Fall gröfser seyn, als bei dem Krystall, wo alle Theilchen eine strenge parallele Richtung haben. Jenes Verhältnifs ist aber bei dem Modell $= 1{,}5$; bei dem Krystall $= \frac{15}{11} = 1{,}36$ gefunden worden. Eine sehr schöne Bestätigung erhielt die Ansicht Tyndall's und Knoblauch's noch dadurch, dafs ein Wismuthkrystall, in welchem durch eine zufällig eingetretene Compression die Flächen des Blätterdurchgangs dichter zusammengerückt waren, die zu diesen Flächen rechtwinklige Richtung im magnetischen Felde nun äquatorial stellte, während sie bei einem gewöhnlichen Krystall sich stets axial richtet. Auch in der Torsionswage verhielt sich der comprimirte Krystall entsprechend; die zur leichtesten Spaltung rechtwinklige Richtung wurde nun am stärksten abgestofsen. — Wachs, Krume von Weifsbrod, steifer Teig aus feinem Weizenmehl, eine Schieferplatte verhielten sich analog.

Am Schlusse seiner Arbeit macht Tyndall noch auf einen Unterschied aufmerksam, welcher im Verhalten der magnetischen Körper in der Nähe der Magnetpole bemerkbar wird. Eine

Eisenkugel, einmal in Berührung mit der Polfläche, das andere Mal durch eine Glasplatte von etwa $^1/_{12}$ Zoll Dicke von derselben getrennt, konnte in letzterm Falle mit dem 90sten Theil der Kraft abgerissen werden, welche im ersteren Falle erforderlich war. Wurden dieselben Versuche mit einer Kugel von Eisenvitriol wiederholt, so fand man die Anziehung durch Zwischenlegung der Glasplatte nur unmerklich abnehmen. Aehnlich verhielt sich Spatheisenstein, und Tyndall schreibt dem Wismuth die nämliche Eigenschaft, wie diesen Salzen zu; nämlich, in unmittelbarer Nähe der Pole sich dem Eisen ähnlicher zu verhalten, als in gröfserer Entfernung. Es erklärt sich hieraus, warum in der Drehwage eine Wismuthkugel, welcher ein kleines Eisenpartikelchen zugelegt war, bei einer gewissen Torsion eine Lage labilen Gleichgewichts einnehmen, in gröfserer Nähe angezogen, in gröfserer Entfernung aber abgestofsen werden konnte, so dafs es hiernach scheinen sollte, der Magnetismus nehme mit der Entfernung rascher ab, als der Diamagnetismus des Wismuths.

Knoblauch *) hat das Verhalten krystallinischer Körper zwischen den Polen der trocknen elektrischen Säule studirt. Körper von vorherrschender Längenrichtung stellen diese immer von Pol zu Pol. Kreisrunde Scheiben aus homogenen, unkrystallinischen Substanzen sind richtungslos. Ist aber die Masse dieser Körper ungleichmäfsig gebildet, so richten sie sich; kreisrunde Holzplatten und Elfenbeinplatten z. B. stellen ihre Faserrichtung axial.

Bei den Versuchen mit kreisrunden Krystallplatten trat bei solchen Krystallen, welche die Elektricität schlecht leiten, zuweilen der Umstand hindernd in den Weg, dafs die Plättchen durch den vertheilenden Einflufs der Pole dauernd elektrische Polarität annahmen. Doch genügten die Versuche mit elektrisch gut leitenden Krystallen, wie Braunstein, Eisenoxyd, Antimon,

*) Berl. Akad. Ber. 1851, 271.

Wismuth und selbst mit weniger gut leitenden, wie Salpeter, Gyps, Schwerspath und Kalkspath, endlich an nach einer Richtung vorzugsweise comprimirten Scheiben, welche aus krystallinischem Pulver von schwefelsaurem Baryt, schwefelsaurem und kohlensaurem Kalk, sowie aus gepulvertem Glase, Pulver von phosphorsaurem Bleioxyd und phosphorsaurer Kalkerde gebildet waren, um die folgenden Sätze zu begründen:

1) Krystalle — Leiter, wie Nichtleiter — werden unter dem Einflusse elektrischer Pole auf eine eigenthümliche, von ihrer äufseren Form unabhängige Weise gerichtet.

2) Dasselbe ist der Fall bei Körpern, deren materielle Theile durch Druck künstlich einen ungleichen Abstand von einander erhalten haben, und zwar ist bei ihnen stets diejenige Richtung, in welcher die Theile am nächsten beieinander sind, von den Polen abgewendet.

3) Die Richtung in den Krystallen, welche bei ihrer Drehung zwischen den elektrischen Polen einen Winkel von 90° mit der Verbindungslinie der Pole bildet, ist zwischen magnetischen Polen axial gestellt, wenn die Krystalle magnetisch, äquatorial, wenn die Krystalle diamagnetisch sind. Dasselbe gilt von künstlich comprimirten Substanzen.

Zur Vervollständigung der vorjährigen Mittheilungen über Untersuchungen von Plücker und Beer, betreffend das magnetische Verhalten der Krystalle, theilen wir noch einige Resultate *) mit.

Ueber die Krystalle des *rhombischen* Systems sind bereits im vorjährigen Berichte **) die nöthigen theoretischen Erörterungen gegeben worden. Demnach ist die folgende Uebersicht verständlich:

*) Pogg. Ann. LXXXII, 42.

**) Diese Annalen LXXVI, 210.

Krystalle	Optischer Charakter	Allgemeiner magnetischer Charakter	Magnetische Axenwirkung
Staurolith	+	Magnetisch	+ Nr. 1
Schwefels. Nickeloxydul	—	„	+ Nr. 5
„ Zinkoxyd	—	Diamagnetisch	+ Nr. 1
Schwefelsaure Magnesia	—	Magnetisch	+ einaxig
Chromsaure „	—	„	neutral
Schwefelsaures Kali	+	Diamagnetisch	„

Was die Krystalle des *klinorhombischen* oder *monoklinometrischen* Systems betrifft, so kann man als Grundform derselben eine über die kurze oder die lange Diagonale verschobene rhombische Säule betrachten. In der folgenden Uebersicht soll die Ebene, welche durch die Säulenaxe und die Diagonale, über welche verschoben worden ist, geht, die Symmetrieebene, mit S, jede durch die auf S senkrecht stehende Orthodiagonale gelegte Ebene mit N, die Basis, welche die kurze und die lange Diagonale enthält, mit B bezeichnet werden. Die Axen der gröfsten, mittleren und kleinsten Elasticität des Lichtäthers nennen wir μ, ν, π.

A. Die optischen Axen liegen in der Symmetrieebene. Die Orthodiagonale fällt zusammen mit der Elasticitätsaxe ν.

Krystalle	Optischer Charakter	Allgemeiner magnetischer Charakter	Magnetische Axenwirkung
Schwefels. Eisenoxydul	Neutral	Magnetisch	+ einaxig (μ)
Bernsteinsäure	„	Diamagnetisch	— einaxig (μ)
Ferridcyankalium	+	Magnetisch	— (N)
Diopsid	+	„	— (S)
Essigsaures Kupferoxyd	+	„ *)	— (B)
„ Bleioxyd	+	Diamagnetisch	—

*) Bei dem mit diesem Zeichen versehenen Krystalle rührte der Magnetismus entweder sicher oder doch höchst wahrscheinlich von beigemengtem Eisen her.

B. Die optischen Axen liegen in einer Ebene N, welche senkrecht zur Symmetrieebene steht.

Krystalle	Optischer Charakter	Allgemeiner magnetischer Charakter	Magnetische Axenwirkung
Unterschwefligs. Natron	+	Diamagnetisch	+ (S)
Borax	—	„	+ einaxig
Essigsaures Natron	—	„	— ein- oder zweiaxig (noch unentschieden).

Krystalle des triklinometrischen Systems.

Krystalle	Optischer Charakter	Allgemeiner magnetischer Charakter	Magnetische Axenwirkung
Cyanit	+(Brewster)	Magnetische u. diamagnetische Exemplare	+
Schwefels. Kupferoxyd	—	Magnetisch *)	+
Zweifach-chroms. Kali	+	„	

Ueber die Diffusion der Flüssigkeiten.

Graham **) hat seine Untersuchungen über die Diffusion der Flüssigkeiten fortgesetzt. Für die Lösungen, deren er sich jetzt bediente, ist der Gehalt an diffundirender Substanz für 100 Theile wässerige Lösung angegeben, während er früher das Zusammensetzungsverhältniſs der Lösung durch die Angabe der Menge Substanz ausdrückte, welche auf 100 Theile des Lösungsmittels (Wasser) kam. Die Art, die Versuche anzustellen, war sonst ganz die schon früher angewendete.

*) Vergl. die Note auf der vorhergehenden Seite.

**) Philosophical Transactions f. 1850, 805; die früheren Untersuchungen vergl. diese Annalen LXXVII, 56. 129.

Salzsäure. Während 5 Tagen diffundirten bei 10°,5 C.

	Grains	Verhältnifs
aus der 1proc. Lösung	7,41	0,97
„ „ 2 „ „	15,05	2,00
„ „ 4 „ „	30,72	4,08
„ „ 8 „ „	67,68	9,00,

so dafs die Diffusibilität in einem stärkeren Verhältnifs zunimmt, als der Procentgehalt. Aus 2procentiger *Jodwasserstoffsäure* diffundirten unter denselben Umständen 15,11 Grains. Wie Salzsäure und Jodwasserstoffsäure, scheinen auch Salzsäure und *Bromwasserstoffsäure* gleich stark zu diffundiren; aus 2procentigen Lösungen diffundirten während 5 Tagen bei 15°,4 von der erstern 16,55 Grains, von der letztern 16,58. — *Brom* diffundirt schwächer; aus einer 0,864 pC. enthaltenden Lösung diffundirten während 10 Tagen bei 15°,6 5,84 Grains. — Von einer 1,766procentigen *Blausäure* (die durch Zusatz von schwefelsaurem Kali auf 1,0142 spec. Gew. gebracht war) diffundirten während 5 Tagen bei 17°,9 11,68 Grains.

Ueber die Diffusibilität des *Salpetersäurehydrats*, des *Schwefelsäurehydrats*, der *Essigsäure* (Essigsäurehydrats) und der *schwefligen Säure* erhielt Graham folgende Resultate. Es diffundirten unter ähnlichen Umständen :

Procentgehalt der Lösung	Salpeters. in 5 bei 10°,7	Schwefels. 10 9°,8	Essigs. 10 9°,3	schweflige Säure 10 Tagen 20°,1
1	6,99	8,69	?	8,09
2	14,74	16,91	11,31	16,96
4	28,76	33,89	22,02	33,00
8	57,92	68,96	41,80	66,38.

Von einer 1,762procentigen *Chromsäurelösung* diffundirten während 10 Tagen bei 19°,6 19,78 Chromsäure.

Ammoniak. Alkohol. Unter denselben Umständen diffundirten :

Procentgehalt der Lösung	Ammoniak in 4,04 bei 17°,4	Alkohol in 10 Tagen 9°,3
1	4,93	?
2	9,59	8,62
4	19,72	16,12
8	41,22	35,50.

Bei Versuchen mit *salpetersaurem Baryt* und *salpetersaurem Kalk* diffundirten unter denselben Umständen während 11,43 Tagen und bei 17°,8 :

Procentgehalt der Lösung	Salpeters. Baryt	Salpeters. Kalk
1	7,72	7,66
2	15,04	15,01
4	29,60	29,04
8	54,50	55,10,

also gleiche Mengen. Dafs sich diesen Salzen auch der *salpetersaure Strontian* anschliefse, folgert Graham aus Versuchen, wonach von diesem Salz unter sonst ähnlichen Umständen aus einer 0,82procentigen Lösung während 11,43 Tagen bei 10°,8 5,59 Grains diffundirten.

Für *essigsaures Bleioxyd* und *essigsauren Baryt* findet nach ihm diese Uebereinstimmung nicht statt; während 16,166 Tagen diffundirten nach ihm aus einer 1procentigen, mit etwa 2 pC. starker Essigsäure angesäuerten Lösung des ersteren Salzes bei 11°,7 7,84 Grains Salz, aus einer ebensolchen Lösung des zweiten Salzes bei 11°,9 7,50 Grains Salz.

Nach den Versuchen mit *Chlorbarium*, *Chlorstrontium* und *Chlorcalcium* diffundirten unter sonst denselben Umständen :

Procentgehalt der Lösung	Chlorbarium in 8,57 bei 17°,2	Chlorstrontium 8,57 17°,2	Chlorcalcium 11,43 Tagen 17°,7
1	6,32	6,09	7,92
2	12,07	11,66	15,35
4	23,96	23,56	30,78
8	45,92.	44,46	61,56.

Aus 1procentiger Lösung diffundirten während 11,43 Tagen bei 10°,4 6,51 *Chlorcalcium*, 6,63 *Chlormangan*, 6,49 *salpetersaure Magnesia*, 6,44 *salpetersaures Kupferoxyd*, 6,29 *Chlorzink*, 6,17 *Chlormagnesium*, 6,06 *Kupferchlorid*, und bei 11°,9 6,30 *Eisenchlorür;* also nahe dieselben Mengen. Die Versuche mit *Eisenchlorid* ergaben unsichere Resultate, da diese Verbindung bei der Diffusion zersetzt wurde.

Bei den Versuchen mit *schwefelsaurer Magnesia*, *schwefelsaurem Zinkoxyd* und *schwefelsaurer Thonerde* diffundirten während 16,166 Tagen :

Procentgehalt der Lösung	Schwefels. Magnesia bei 18°,5	Schwefels. Zinkoxyd 18°,5	Schwefels. Thonerde 18°,5
1	7,31	6,67	5,48
2	12,79	12,22	10,21
4	23,46	23,12	19,28
8	42,82	42,26	33,52
	bei 17°,1	bei 17°,1	
8	42,66	39,62	
16	75,06	74,40	
24	102,04	101,42.	

Bei den Versuchen mit *salpetersaurem Silberoxyd*, *salpetersaurem Natron* und *Chlornatrium* diffundirten während 7 Tagen bei 17°,4 :

Procentgehalt der Lösung	Salpeters. Silberoxyd	Salpeters. Natron	Chlornatrium
1	?	?	6,32
2	13,61	12,35	12,37
4	26,34	23,56	24,96
8	51,88	47,74	48,44.

Chlorkalium, *Bromkalium* und *Jodkalium* zeigen nach Graham gleiche Diffusibilität; aus 2procentigen Lösungen diffundirte während 5,716 Tagen bei 15°,4 unter denselben Umständen nahe dieselbe Quantität, im Mittel 12,40 Grains. *Chlornatrium*, *Bromnatrium* und *Jodnatrium* zeigten andere, aber

unter sich wiederum gleiche Diffusibilität; aus 2procentigen Lösungen diffundirten während 7 Tagen bei 15°,4 im Mittel 12,08 Grains derselben. — Aus Versuchen, wo die Zunahme der diffundirten Menge Substanz mit der Zunahme der Zeit bestimmt wurde, folgerte Graham, für Chlorkalium und Chlorwasserstoff bestehe hier die Gesetzmäfsigkeit, dafs die Quadrate der Zeiten, innerhalb deren gleiche Mengen Substanz diffundiren, in einem constanten Verhältnifs, 2,04 bis 2,10, zu einander stehen. — Für *Chlorammonium* bestimmte Graham die aus einer 1procentigen Lösung unter sonst denselben Umständen während 5,716 Tagen bei 11°,7 diffundirende Menge zu 5,99 Grains. *Kupferchlorür*, in Salzsäure von 1,033 spec. Gew. zu 1procentiger Lösung gelöst, zeigte gegen reines Wasser eine etwas stärkere Diffusion, als Chlornatrium, und die Gegenwart freier Säure scheint noch die Diffusibilität zu verringern.

Bei Versuchen mit *zweifach-kohlensaurem Kali*, *zweifach-kohlensaurem Ammoniak* und *zweifach-kohlensaurem Natron* diffundirten:

Procentgehalt der Lösung	Zweifach-kohlensaures Kali in 8,08 bei 20°,1	Zweifach-kohlensaures Ammoniak 8,08 20°,1	Zweifach-kohlensaures Natron 9,87 Tagen 20°,1
1	7,23	6,91	7,31
2	14,05	13,65	13,81
4	26,72	27,00	26,70
8	52,01	50,10	52,38.

Bei Versuchen mit *salzsaurem Morphin* und *salzsaurem Strychnin* endlich diffundirten aus gleich starken (2procentigen) Lösungen während 11,43 Tagen bei 17°,8 gleiche Mengen, 11,60 Grains des ersteren und 11,49 Grains des letzteren.

B. Chemie.

a. Allgemeine chemische Verhältnisse.

Aequivalentgewichte der einfachen Körper.

Phosphor. — Schrötter *) hat das Aequivalentgewicht des Phosphors neu bestimmt, durch Ermittlung, wieviel Phosphorsäure durch Verbrennung einer gewogenen Menge Phosphor gebildet wird. Der angewendete Phosphor war amorpher, und längere Zeit bei 150° in Kohlensäure oder Wasserstoffgas getrocknet. In einer Verbrennungsröhre wurde er in einem Strom trocknen Sauerstoffgases in Phosphorsäure verwandelt, und um den Einfluſs der etwaigen Bildung einer kleinen Menge einer niedrigern Oxydationsstufe zu vermeiden, wurde die gebildete Phosphorsäure nochmals in der Sauerstoffgas-Atmosphäre sublimirt.

						Aequivalent-gewicht
1)	1	Theil Phosphor	gab	2,28909	Phosphorsäure.	31,0290
2)	1	„	„	2,28783	„	31,0600
3)	1	„	„	2,29300	„	30,9358
4)	1	„	„	2,28831	„	31,0484
5)	1	„	„	2,29040	„	30,9981
6)	1	„	„	2,28788	„	31,0588
7)	1	„	„	2,28848	„	31,0443
8)	1	„	„	2,28856	„	31,0424
9)	1	„	„	2,28959	„	31,0183
10)	1	„	„	2,28872	„	31,0386.

Im Mittel gab 1 Theil Phosphor 2,289186 Phosphorsäure, woraus sich das Aequivalentgewicht des Phosphors = 31,0274 ableitet. Schrötter ist der Ansicht, daſs 31 geradezu als

*) Wiener Acad. Berichte, 1851, Januar, 58.

das richtige Aequivalentgewicht des Phosphors genommen werden kann.

Auch Jacquelain *) hat Versuche über das Aequivalentgewicht des Phosphors angestellt, die indefs sehr unsichere Resultate ergaben. Er analysirte Chlorphosphor $P\,Cl_3$, bekam aber meistens ganz widersprechende Resultate, je nachdem er auf das Aequivalentgewicht des Phosphors aus dem des Chlors oder (nach der Menge der durch Zersetzung sich bildenden Phosphorsäure) aus dem des Sauerstoffs schlofs; er betrachtet vorläufig 29,83 als das Aequivalentgewicht des Phosphors.

Schwefel. — H. Struve **) hat das Aequivalentgewicht des Schwefels durch Reduction des schwefelsauren Silberoxyds mit Wasserstoffgas bestimmt. Das schwefelsaure Silberoxyd wurde rein erhalten durch Fällen von salpetersaurem Silberoxyd mit überschüssiger Schwefelsäure, und anhaltendes Auswaschen mit Wasser; es läfst sich bei einer sehr hohen Temperatur ohne Zersetzung trocknen. Beim Erhitzen in Wasserstoffgas gehen zuerst Schwefelsäure, schweflige Säure und Wasser weg, zuletzt auch Schwefelwasserstoff; reines Silber bleibt zurück. Er stellte 6 Versuche an, aus welchen das Aequivalentgewicht des Schwefels, mit Zugrundelegung des des Silbers = 108, sich ergiebt :

	Schwefels. Silberoxyd		Silber		Aequivalentgewicht des Schwefels
1)	5,1860	gaben	3,5910;	daraus	15,970
2)	6,0543	„	4,1922	„	15,972
3)	8,6465	„	5,9858	„	16,006
4)	11,6460	„	8,0608	„	16,035
5)	9,1090	„	6,3045	„	16,043
6)	9,0669	„	6,2778	„	15,982.

*) Compt. rend. XXXIII, 693.

**) Aus Oefversigt af K. Vet. Acad. Förhandl. VI, 164 in Berzelius' Jahresbericht, fortgesetzt von Svanberg, XXX, 20.

Das Aequivalentgewicht des Schwefels folgt hieraus im Mittel = 16,001, oder geradezu = 16.

Barium. — H. Struve *) hat auch Versuche über das Aequivalentgewicht des Bariums angestellt. In zwei Versuchen erhielt er aus 100 Gewichtstheilen Chlorbarium 112,0912 und 112,0964 schwefelsauren Baryt, im Mittel 112,0938 (Berzelius hatte 112,175 erhalten), und mit Zugrundelegung des Aequivalentgewichts des Schwefels = 16 und des Chlors = 35,4624 berechnet er daraus das des Bariums zu 68,13.

Wismuth. — R. Schneider **) hat die Zusammensetzung des Wismuthoxyds behufs der Feststellung des Aequivalentgewichts des Wismuths untersucht. Er bestimmte die Gewichtszunahme, welche reines Wismuth durch Oxydation mit Salpetersäure und Erhitzen bis zum anfangenden Rothglühen erleidet. Das zu den Versuchen 1) bis 4) dienende Metall war durch Reduction von basisch-salpetersaurem Salz mit verkohltem rohem Weinstein und mehrmaliges Umschmelzen des Regulus mit etwas Salpeter und für sich dargestellt; das zu den Versuchen 5) bis 8) dienende durch Reduction des bei den vorigen Versuchen erhaltenen Wismuthoxyds mittelst Wasserstoff.

	Wismuth		Wismuthoxyd	Sauerstoffgehalt des Wismuthoxyds
1)	7,7975	gaben	8,6975	10,348
2)	10,1785	„	11,3495	10,318
3)	12,404	„	13,837	10,356
4)	5,642	„	6,2945	10,366
5)	4,3295	„	4,828	10,344
6)	6,2515	„	6,972	10,334
7)	3,176	„	3,5425	10,345
8)	5,190	„	5,789	10,347
			Im Mittel	10,345.

*) Aus Oefversigt af K. Vet. Acad. Förhandl. VI, 165 in Berzelius' Jahresbericht, fortgesetzt von Svanberg, XXX, 45.

**) Pogg. Ann. LXXXII, 303.

Aus dieser Mittelzahl berechnet sich das Aequivalentgewicht des Wismuths (Wismuthoxyd als $Bi\ O_3$ betrachtet) = 207,995 oder geradezu = 208.

Künstliche Nachbildung krystallisirter Mineralien.

In dem LXVIII. Bd. dieser Annalen, S. 261, wurden die Resultate einer Arbeit von Ebelmen mitgetheilt, welche die künstliche Nachbildung krystallisirter Mineralien zum Zweck hatte. Für verschiedene Mineralien gelang diefs, indem ihre Bestandtheile mit geschmolzener Borsäure gemischt und durch Erhitzen in letzterer gelöst wurden; blieb die Mischung längere Zeit hindurch starker Hitze ausgesetzt, so verflüchtigte sich Borsäure, und es bildeten sich Krystalle der Substanz, die in der Borsäure gelöst gewesen war. Ebelmen hat jetzt *) diese Versuche weiter ausgedehnt. Die Verflüchtigung der Borsäure geschah theils, wie in den früheren Versuchen, durch Erhitzen in einem der Porcellanöfen zu Sèvres, theils durch Erhitzen in einem der Oefen, welche in der Fabrik von Thonknöpfen des Hrn. Bapterosses zu Paris im Gange sind. In den letztern werden die Muffeln bei anfangender Weifsglühhitze erhalten; diese Temperatur ist vielleicht nicht so hoch, als die in den Porcellanöfen hervorgebrachte, aber da sie viel längere Zeit hindurch unterhalten wird, bringt sie doch eine gröfsere Menge Borsäure zur Verflüchtigung und gestattet beträchtlichere Quantitäten Substanz zur Hervorbringung gröfserer Krystalle in Arbeit zu nehmen. Aufserdem wirkt die hier mit der angewendeten Substanz in Berührung kommende Atmosphäre nicht reducirend, wie diefs in den Porcellanöfen hinsichtlich der zinkhaltigen Substanzen z. B. der Fall ist. — Folgende Substanzen wurden bei dieser Fortsetzung der Versuche dargestellt.

---

*) Ann. chim. phys. [3] XXXIII, 34.

Thonerde-Magnesia (Magnesia-Spinell; MgO, Al_2O_3) wurde in der früher (diese Annalen LXVIII, 262 ff.) beschriebenen Weise nochmals dargestellt, aber mit Anwendung gröfserer Mengen (bis zu 500 Grm.) der Mischung aus Thonerde, Magnesia, chromsaurem Kali und Borsäure, und durch Erhitzen in einem Bapterosses'schen Ofen, in welchem die Mischung lange (bis zu 8 Tagen) verblieb. Es bildeten sich glänzende Regulär-Octaëder mit abgestumpften Kanten, welche theilweise 3 bis 4 Millimeter mafsen; die zuerst sich absetzenden Krystalle waren stark gefärbt, die zuletzt sich absetzenden fast farblos.

Thonerde-Zinkoxyd (Gahnit; Al_2O_3, ZnO). Eine Mischung von 6 Grm. Thonerde, 5 Zinkoxyd und 6 geschmolzener Borsäure gab bei 18stündigem Glühen in einem Bapterosses'schen Ofen eine Masse kleiner durchsichtiger Regulär-Octaëder von 4,58 spec. Gew., welche 55,9 pC. Thonerde und 44,1 pC. Zinkoxyd enthielten. Eine Mischung von 25 Grm. Thonerde, 30 Zinkoxyd, 35 geschmolzener Borsäure und 1 zweifach-chromsaurem Kali gab bei fünftägigem Erhitzen in einem ebensolchen Ofen eine Masse, welche nach Behandlung mit schwacher Salzsäure die schönsten rubinfarbigen Krystalle hinterliefs: Octaëder mit abgestumpften Kanten, deren Seiten theilweise 2 bis 3 Millimeter mafsen. Die specifischen Gewichte von Thonerde-Magnesia (3,542) und Thonerde-Zinkoxyd verhalten sich genau wie ihre Atomgewichte, so dafs die Gleichheit der specifischen Volume dieser isomorphen Substanzen keinem Zweifel unterliegt.

Thonerde-Cadmiumoxyd liefs sich nicht darstellen. Eine Mischung von 7,5 Grm. Thonerde, 15,0 Cadmiumoxyd und 12,5 geschmolzener Borsäure gab bei dreitägigem Glühen in einem Bapterosses'schen Ofen zwar farblose rectanguläre Prismen von gröfserer Härte als Quarz, 6 bis 10 Millimeter Länge und 3,00 spec. Gew., aber diese enthielten kein Cadmium, sondern nur Thonerde und Borsäure. Diese Krystalle bilden sich häufig unter ähnlichen Umständen (vergl. S. 210).

Cymophan (Chrysoberyll; BeO, Al_2O_3) war von Ebelmen (vergl. diese Annalen LXVIII, 265) nur in mikroscopischen Krystallen erhalten worden. Gröfsere Krystalle erhielt derselbe, indem er eine Mischung von 12,0 Grm. Thonerde, 3,5 Beryllerde, 10,0 kohlensaurem Kalk und 14,0 geschmolzener Borsäure 7 Tage in einem Bapterosses'schen Ofen erhitzte. Bei der Behandlung der so gebildeten Masse mit Salpetersäure blieben zwei Arten von Krystallen zurück; lange seidenartige Fasern, wahrscheinlich 3 Al_2O_3, BO_3 (vergl. S. 210), und gröfsere Krystalle von Cymophan. Letztere zeigten bis zu 5 bis 6 Millimeter Länge, und 3,759 spec. Gew.; sie waren durchsichtig und nur schwach grünlich, und härter als Topas. Die Krystallform und die Art der Zwillingsbildung stimmten mit der an den natürlich vorkommenden Krystallen beobachteten überein. Zusatz von etwas zweifach-chromsaurem Kali zu der zu schmelzenden Mischung färbte die Krystalle dunkelgrün.

Chromoxyd-Manganoxydul (MnO, Cr_2O_3) bereitete Ebelmen schon früher (diese Annalen LXVIII, 269) als mikroscopische octaëdrische Krystalle. Er hat dieselben jetzt, nach Beseitigung der anhängenden Masse durch heifse concentrirte Salzsäure, analysirt, und darin, obiger Formel nahe entsprechend, 69,1 pC. Chromoxyd und 31,3 pC. Manganoxydul gefunden. Die eisengrauen Krystalle sind härter als Quarz, von spec. Gew. 4,87, und werden durch Säuren nicht angegriffen.

Chromoxyd-Zinkoxyd (ZnO, Cr_2O_3). Eine Mischung von 20 Grm. Chromoxyd, 35 Zinkoxyd und 40 geschmolzener Borsäure gab nach 5tägigem Verweilen in einem Bapterosses'schen Ofen eine poröse Masse, in deren Höhlungen unter der Loupe kleine Krystalle sichtbar waren, die nach der Behandlung der Masse mit Salzsäure zurückblieben. Diese Krystalle zeigen unter dem Mikroscop regulär-octaëdrische Form und schwarze Farbe; sie sind härter als Quarz; ihr spec. Gew. ist 5,309. Die

Analyse derselben ergab 65,8 pC. Chromoxyd und 34,4 Zinkoxyd, der Formel $ZnO, Cr_2 \cdot O_3$ nahe entsprechend.

Eisenoxyd-Zinkoxyd ($ZnO, Fe_2 O_3$). Eine Mischung von 15 Grm. Eisenoxyd, 30 Zinkoxyd und 30 geschmolzener Borsäure wurde in einem Bapterosses'schen Ofen 4 Tage hindurch möglichst stark erhitzt; die so gebildete Masse hinterliefs nach längerer Digestion mit kalter verdünnter Salzsäure einen krystallinischen Sand, welcher unter dem Mikroscop schwarze Octaëder, manchmal mit untergeordneten Würfelflächen zeigte. Diese Krystalle ritzen den Feldspath, wiewohl schwierig; ihr spec. Gew. ist 5,132; die Analyse ergab darin 66,5 pC. Eisenoxyd und 33,8 Zinkoxyd, der Formel $ZnO, Fe_2 O_3$ fast genau entsprechend.

Borsaure Magnesia, $3 MgO, BO_3$. Magnesia schmilzt mit Borsäure leicht zu einer glasigen Masse zusammen. Wird diese, überschüssige Borsäure enthaltende, Masse auf einem Platinblech oder einer flachen Platinschale längere Zeit der Hitze eines Porcellanofens ausgesetzt, so verflüchtigt sich die überschüssige Borsäure und bei langsamem Erkalten bilden sich strahlige Krystalle von Perlmutterglanz und 2,987 spec. Gew., in welchen, der obigen Formel entsprechend, 63,4 pC. Magnesia gefunden wurden.

Borsaure Magnesia mit Chromoxyd, $3 Cr_2 O_3 + 2 BO_3 + 6 MgO$. Bei dem Erhitzen einer Mischung von 20 Grm. Chromoxyd, 15 Magnesia und 30 geschmolzener Borsäure in einem Bapterosse's'schen Ofen während 5 Tagen bildete sich eine Masse, welche an den Rändern einzelne schwarzgrüne Krystalle von $MgO, Cr_2 O_3$ zeigte, im Innern aber grasgrün war und Höhlungen hatte, die mit mikroscopischen durchsichtigen prismatischen Krystallen ausgekleidet waren. Diese Krystalle blieben nach dem Behandeln der Masse mit Salzsäure ungelöst zurück; ihr spec. Gew. war 3,82; ihre Analyse ergab, der obigen Formel entsprechend, 55,25 pC. Chromoxyd und 28,20 pC.

Magnesia. — Wurde zum Erhitzen ein Porcellanofen zu Sèvres angewendet, so bildete sich bei dieser höheren Temperatur stets nur Chromoxyd-Magnesia.

Borsaure Magnesia mit Eisenoxyd, $3\ Fe_2\ O_3 + 2\ BO_3 + 6\ MgO$. Durch dreitägiges Erhitzen einer Mischung von 25 Grm. Eisenoxyd, 20 Magnesia und 25 geschmolzener Borsäure in einem Bapterosses'schen Ofen und Behandeln der so entstehenden Masse mit kalter sehr verdünnter Salzsäure erhalten; schwarze Kryställchen, die unter der Loupe prismatisch erscheinen, bleiben ungelöst; ihr spec. Gew. ist = 3,85; bei der Analyse ergaben sie 55,8 und 56,1 pC. Eisenoxyd und 27,2 und 27,0 pC. Magnesia.

Chrysolith (Peridot; MgO, SiO, wenn man mit Ebelmen u. a. die Formel der Kieselerde SiO schreibt, oder $3\ MgO,\ SiO_3$ nach der gewöhnlicheren Annahme); bei dem Erhitzen einer Mischung von 4,50 Grm. Kieselerde, 6,15 Magnesia und 6,00 Borsäure erhalten. Die Krystalle bekleiden die Höhlungen in dem Innern der geschmolzenen Masse; sie sind mehrere Millimeter lang, durchsichtig und schwach gelblich; die Krystallform und die Winkel stimmen mit den an natürlich vorkommenden Krystallen beobachteten überein. Das spec. Gew. ist 3,27; die Analyse ergab darin 42,6 pC. Kieselerde und 57,2 pC. Magnesia nebst Spuren von Eisenoxyd.

Magnesia-Pyroxen (MgO, 2 SiO nach Ebelmen oder $3\,MgO,\ 2\,SiO_3$ unter Annahme der Formel SiO_3 für die Kieselerde). Erhalten durch Erhitzen von 9,00 Grm. Kieselerde, 6,15 Magnesia und 6,00 geschmolzener Borsäure, und Behandeln der Masse mit Salzsäure und dann mit Kali. Die Krystalle, welche hierbei zurückbleiben, sind bald undurchsichtig, weifs, perlmutterglänzend und mehrere Centimeter lang, bald asbestartig sehr fein. Die erstern spalten leicht nach einem Prisma von 87° 31′, und ihr spec. Gew. ist = 3,161; das spec. Gew. der letztern wurde = 3,134 gefunden. In den ersteren wurden 60,10 pC. Kiesel-

erde und 39,96 pC. Magnesia gefunden; in den letzteren 60,31 pC. Kieselerde und 39,62 pC. Magnesia. — Ein kieselerdereicheres Magnesiasilicat liefs sich nicht darstellen.

Kieselsaures Zinkoxyd. Durch fünftägiges Erhitzen einer Mischung von 20 Grm. Kieselerde, 25 Zinkoxyd und 25 geschmolzener Borsäure (welche die Elemente von 3 ZnO, 2 SiO_3 enthält) wurde eine emailartige Masse erhalten, welche einzelne Gruppen grofser aber schlecht begrenzter Krystalle enthielt. — Durch fünftägiges Erhitzen einer Mischung von 10 Grm. Kieselerde, 25 Zinkoxyd und 25 geschmolzener Borsäure (welche die Elemente von 3 ZnO, SiO_3 enthält) wurde eine Masse erhalten, welche zweierlei Krystalle enthielt. Die einen waren gelblich-weifs und durchsichtig, bis zu 2 oder 3 Centimeter lang, anscheinend nicht dem hexagonalen System zugehörig, die andern weifs, undurchsichtig und dem Magnesia-Pyroxen ähnlich.

Corund (Al_2 O_3). Die Krystallisation der Thonerde durch Auflösen in Borax und Verdampfen des Lösungsmittels bei der Hitze des Porcellanofens hatte Ebelmen schon früher bewirkt (diese Ann. LXVIII, 271). Bei Anwendung nicht allzu grofser Mengen der Mischung verflüchtigt sich der Borax vollständig, und es bleiben zwei Arten von Krystallen zurück: krystallisirte Thonerde in abgestumpften Rhomboëdern, und nadelförmige Krystalle. Letztere, vom spec. Gew. 2,96 bis 3,00, bilden sich häufig (vergl. S. 206 f.); sie enthalten nur Thonerde und Borsäure, und in zwei Analysen wurden 82,6 und 82,2 pC. der erstern erhalten, wonach Ebelmen dafür die Formel 3 Al_2 O_3, BO_3 aufstellt. Wird der Mischung von Thonerde und Borax Kieselerde, kohlensaurer Baryt, kohlensaures Natron, Kalk u. a. zugesetzt, so bilden sich nur Krystalle von Thonerde (Corund), deren Winkel und spec. Gew. (3,928) mit denen des natürlichen Corunds übereinstimmen.

Rutil (TiO_2). Durch Erhitzen einer Mischung von Titansäure und Borsäure im Porcellanofen erhält Ebelmen nur

undeutliche Krystallisationen. Durch Erhitzen einer Mischung von 1 Theil Titansäure auf 4 bis 5 Theile phosphorsaures Natron-Ammoniak erhielt er durchsichtige goldgelbe Krystalle von der Form des Rutils bis zu 1 Centimeter Länge, von 4,283 spec. Gewicht.

Auch *Niobsäure* und *Tantalsäure* erhielt er mittelst phosphorsauren Natron-Ammoniaks in prismatischen Krystallen, doch bis jetzt wegen unzureichenden Materials in zu geringen Mengen, als dafs er sie genauer hätte untersuchen können.

Weitere Fortsetzungen von Ebelmen's Untersuchungen sind bis jetzt nur auszugsweise bekannt geworden *). Er bespricht hier die Bildung von Krystallen durch Erhitzen ihrer Bestandtheile mit kohlensaurem Kali oder Natron, wo diese letzteren Salze als Lösungsmittel dienen und bei starkem Erhitzen sich allmälig verflüchtigen. So erhielt er durch mehrtägiges starkes Erhitzen von Kieselerde und Magnesia mit kohlensaurem Kali eine glasige Masse, welche Krystalle einschlofs. Letztere blieben nach Behandlung der Masse mit schwachen Säuren und Kalilösung zurück; sie waren farblose Krystalle von der Form des *Chrysoliths* (Peridots; 3 MgO, SiO_3). — In entsprechender Weise wurde *titansaurer Kalk* (Perowskit) in Würfeln mit abgestumpften Kanten erhalten, vom spec. Gew. 4,10. — Bei gleicher Behandlung von Kieselerde und Beryllerde schied sich *Beryllerde* in Krystallen ab, welche unlöslich in Säuren (mit Ausnahme der heifsen concentrirten Schwefelsäure), härter als Quarz und Smaragd und von 3,02 bis 3,06 spec. Gew. waren; ihre Form nähert sich der der Thonerde, sie ist ein hexagonales Prisma mit hexagonalen Pyramiden an den Enden, deren Flächen zu den Prismenflächen unter 151° 22′ geneigt sind. Ebelmen hält die Beryllerde für isomorph mit der Thonerde, und somit die Frage über die wahre Formel der ersteren für

---

*) Compt. rend. XXXII, 710; XXXIII, 525.

entschieden; er macht darauf aufmerksam, dafs nach der Formel $Be_2\ O_3$ die Beryllerde sehr nahe dasselbe spec. Volum hat, wie die Thonerde. — In gleicher Weise erhielt er *Rutil* in durchsichtigen rothen Krystallen von der Form des natürlich vorkommenden Rutils und 4,26 spec. Gew. — Nebenbei (die zu erhitzenden Mischungen befanden sich in Platinschalen) erhielt Ebelmen auch Platin in glänzenden Octaëdern. — Anders noch stellte Ebelmen Krystalle bei hoher Temperatur dar, durch allmälige Einwirkung einer starken Base auf ein geschmolzenes Salz. Er liefs Kalk in groben Stücken auf borsaure Magnesia einwirken, und erhielt *Magnesia* in durchscheinenden, manchmal mit blofsem Auge erkennbaren Krystallen, welche die Flächen des Würfels und Octaëders zeigten; diese haben die Härte des Feldspaths, 3,636 spec. Gew., und werden durch sehr verdünnte Säuren nicht angegriffen. In derselben Weise erhielt er Krystalle von *Nickeloxydul* in gleicher Form, die 6,80 spec. Gew. (also gleiches specifisches Volum wie die krystallisirte Magnesia) besafsen und durch Säuren kaum angreifbar waren. — Kieselsaures Eisen gab bei der Zersetzung durch Kalk kieselsauren Kalk, der in verdünnten Säuren löslich war, und einen krystallinischen Sand von *Eisenoxydoxydul* FeO, Fe_2O_3. Bei Einwirkung von Kalk auf eine geschmolzene Mischung von Kieselsäure, Titansäure und Alkali bildete sich ein krystallinischer Sand von den Eigenschaften des *Perowskits* (titansauren Kalks). Bei der Einwirkung von Kalk auf eine solche Mischung von Kieselsäure, Tantalsäure, Eisenoxyd und Kali bildeten sich krystallinische Verbindungen von titansaurem Eisen und titansaurem Kalk, die dem Tantalit und dem Pyrochlor ähnlich waren.

Auch Sénarmont hat, aber nach einer andern Richtung hin, viele Versuche angestellt über die Hervorbringung chemischer Verbindungen mit solchen Eigenschaften, wie sie die

natürlich vorkommenden zeigen. Die Resultate dieser Versuche hat er theilweise schon früher beschrieben *), jetzt aber vollständiger zusammengestellt **). Einen Auszug der letzteren Mittheilung, soweit sie chemischen Inhalts ist, geben wir in dem Folgenden.

Der von Sénarmont im Allgemeinen eingeschlagene Weg bestand darin, die hervorzubringenden Verbindungen in geschlossenen Glasröhren und bei erhöhter Temperatur sich bilden zu lassen. Bei den einzelnen Verbindungsklassen wird das Princip seiner Verfahrungsweisen genauer erörtert werden. Das Erhitzen geschah, indem die Glasröhren an einer passenden Stelle eines Ofens in dem Eisenwerk Ivry längere Zeit einer constanten höheren Temperatur ausgesetzt wurden.

Metalle erhielt Sénarmont nicht krystallisirt. Doch constatirte er, dafs aus Auflösungen eines Silbersalzes oder Kupfersalzes bei Erhitzen zu 150 bis 250° mit irgend welcher verbrennlichen Substanz das Metall vollständig reducirt und ausgeschieden wird. Bei entsprechenden Versuchen mit Wismuth, Antimon und Arsen traten Explosionen ein, wohl wegen der Bildung permanenter Gase. Ausscheidung von Arsen im metallischen Zustand bewirkte Sénarmont in folgender Weise: wenn die Verbindung von viel Arsen mit wenig Schwefel, welche nach Berzelius' Beobachtung durch Zersetzung des Zweifach- oder Dreifach-Schwefelarsens mit wässerigem Kali oder Natron sich bildet, mit einer Lösung von zweifach-kohlensaurem Natron auf 250° erhitzt wird, so löst sich eine Verbindung von Schwefel und Arsen auf und metallisches Arsen bleibt zurück; ebenso bei Behandlung von Zweifach-Schwefelarsen (Realgar) mit einer Lösung von zweifach-kohlensaurem Natron, dessen Gewicht höchstens dem des Zweifach-Schwefelarsens gleich ist, bei 325°.

---

*) Ann. ch. phys. [3] XXX, 129.

**) Ann. ch. phys. [3] XXXII, 129.

Oxyde. *Kieselerde* wurde in mikroscopischen Krystallen von der Form und allen Eigenthümlichkeiten des Bergkrystalls erhalten durch sehr allmäliges Erhitzen einer Lösung von gallertartiger Kieselerde in kohlensäurehaltigem Wasser oder sehr verdünnter Salzsäure auf 200 bis 300°. — *Eisenoxyd* wurde auf nassem Wege wasserfrei, indefs nie bestimmt krystallinisch, erhalten, indem Sénarmont eine Eisenchloridlösung während längerer Zeit auf kohlensauren Kalk oder kohlensaures Natron bei etwa 300° einwirken liefs; selbst bei 160 bis 180° trat dieser Erfolg ein, wenn die Einwirkung bei dieser Temperatur 8 Tage lang andauerte. Unter denselben Umständen wurde Eisenoxydhydrat entwässert, welches in reinem Wasser oder in gesättigten Lösungen von Chlornatrium oder Chlorcalcium suspendirt war. Aus einer verdünnten Lösung von Eisenchlorid scheidet sich bei Erhitzen auf etwa 250° das Eisenoxyd in amorphem Zustand vollständig ab *).

Kohlensaure Salze. Sénarmont stellte die Versuche über die Bildung wasserfreier kohlensaurer Salze in zweifacher Weise an. Bei der ersten brachte er in zugeschmolzenen Glasröhren bei erhöhter Temperatur eine Salzlösung mit einfach-kohlensaurem Natron oder kohlensaurem Kalk in Berührung. Bei der zweiten brachte er in ein starkes Gefäfs aus Steingut eine Lösung von zweifach-kohlensaurem Alkali, die mit Kohlen-

*) In einer anderen Mittheilung (Compt. rend. XXXII, 762) theilt Sénarmont mit, dafs die salzsauren Lösungen der Oxyde R_2O_3 und RO_2 überhaupt bei starkem Erhitzen das Oxyd ausscheiden. So erhielt er aufser dem Eisenoxyd auch das Chromoxyd, die Titansäure und das Zinnoxyd in wasserfreiem Zustande; nur das letztere zeigte Andeutungen von Krystallisation. Eine verdünnte saure Auflösung von salzsaurer Thonerde gab bei Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 350° einen weifsen krystallinischen sandartigen Absatz, welcher aus mikroscopischen Krystallen von wasserfreier Thonerde (Corund), manchmal gemengt mit ebensolchen von Thonerdehydrat (Diaspor) bestand.

säure gesättigt war, und eine Glaskugel mit einer Salzlösung; das Gefäfs wurde mit Kork, Gyps, gebranntem Thon oder einem andern Material verschlossen, welches Gas von starker Tension allmälig durchläfst; bei erhöhter Temperatur wurde die Glaskugel mittelst einer durch den Verschlufs hindurchgehenden Eisenstange oder durch Schütteln zerbrochen, und das jetzt sich bildende kohlensaure Salz schied sich bei dem allmäligen Entweichen der überschüssigen, zuerst als Lösungsmittel dienenden Kohlensäure ab.

Kohlensaure Magnesia (MgO, CO_2) wurde als ein weifser, durch verdünnte Säuren kaum angreifbarer, aus mikroscopischen Rhomboëdern bestehender Sand erhalten durch Zersetzung von kohlensaurem Natron und schwefelsaurer Magnesia bei 160 bis 175°, oder bei dem allmäligen Austreiben der überschüssigen Kohlensäure aus einer Lösung von kohlensaurer Magnesia bei etwa 155°; die Analyse ergab darin stets 48 pC. Magnesia. Bei einem Versuch nach der letztern Darstellungsweise, wo eine der vorhandenen Menge Magnesia mehr als äquivalente Menge Chlorcalcium zugegen war, enthielt das niedergeschlagene kohlensaure Salz 7 pC. Kalk; bei einem andern, wo eine der Magnesia nicht äquivalente Menge Chlorcalcium zugegen war, enthielt das niedergeschlagene Salz keine Magnesia.

Kohlensaures Eisenoxydul (FeO, CO_2) bildete sich als ein graulich-weifser, aus mikroscopischen Rhomboëdern bestehender, in trockner Luft fast unveränderlicher und selbst in feuchter Luft sich nur sehr langsam oberflächlich blond färbender Sand bei 12- bis 18stündiger Einwirkung von Eisenchlorür auf kohlensauren Kalk bei 135 bis 180°, oder bei dem allmäligen Austreiben der Kohlensäure aus einer mit Kohlensäure übersättigten Mischung von schwefelsaurem Eisenoxydul und zweifach-kohlensaurem Natron bei 130 bis 200°. Die Analyse ergab darin 62 pC. Eisenoxydul auf 38 pC. Kohlensäure.

Kohlensaures Manganoxydul (MnO, CO_2) wurde dargestellt durch 18stündige Einwirkung von Manganchlorür auf kohlensauren Kalk bei 150°, oder durch Fällung des Manganchlorürs mittelst einfach-kohlensauren Natrons bei 160°, oder durch allmäliges Austreiben der Kohlensäure aus einer mit derselben übersättigten Mischung von Manganchlorür und zweifach-kohlensaurem Natron. Es zeigte keine deutliche Krystallform; es bildete ein sehr feines Pulver von weifser, schwach in's Rosenrothe ziehender Farbe. Die Analyse ergab 60,9 bis 61,5 pC. Manganoxydul auf 39,1 bis 38,8 pC. Kohlensäure.

Kohlensaures Kobaltoxydul (CoO, CO_2) wurde durch 18stündige Einwirkung von Kobaltchlorür auf kohlensauren Kalk bei 150°, oder durch allmälige Fällung aus einer mit Kohlensäure übersättigten Mischung von Kobaltchlorür und zweifach-kohlensaurem Natron dargestellt; es bildet einen hell-rosenrothen, aus mikroscopischen Rhomboëdern bestehenden Sand, der in der Kälte durch Salpetersäure oder Salzsäure nicht angegriffen wird. Die Analyse ergab darin 62,7 bis 63,3 pC. Kobaltoxydul auf 37,3 bis 36,7 pC. Kohlensäure.

Kohlensaures Nickeloxydul (NiO, CO_2) bildet einen grünlich-weifsen, aus durchsichtigen Rhomboëdern zusammengesetzten Sand, welcher sich gegen Säuren wie die vorhergehende Verbindung verhält. Es wurde in entsprechender Weise wie die letztere dargestellt. Die Analyse ergab darin 36,2 bis 37,0 Kohlensäure.

Kohlensaures Zinkoxyd (ZnO, CO_2), dargestellt in entsprechender Weise wie die vorhergehenden Verbindungen, bildet ein weifses, undeutlich krystallinisches Pulver. Es ergab 63,5 bis 63,9 pC. Zinkoxyd.

Basisch-kohlensaures Kupferoxyd (Malachit, $CuO, CO_2 + CuO, HO$) bildet sich bei der Fällung eines löslichen Kupferoxydsalzes durch einfach- oder zweifach-kohlensaures Natron bei 150 bis 225°, oder bei längerer Einwirkung von Kupfer-

chlorür auf kohlensauren Kalk unter denselben Umständen. Die Analyse ergab 71,7 und 71,8 pC. Kupferoxyd, 19,2 und 19,5 Kohlensäure, 7,7 und 8,0 Wasser.

Schwefelsaure Salze. Frisch gefällter *schwefelsaurer Baryt*, mit einer Lösung von zweifach-kohlensaurem Natron oder verdünnter Salzsäure in eine Glasröhre eingeschlossen und während 60 Stunden auf etwa 250° erhitzt, löst sich etwas, und scheidet sich dann an der Wandung der Röhre in mikroscopischen Krystallen ab, deren Form der des Schwerspaths entspricht. In reinem Wasser oder einer Lösung von Schwefelnatrium löst sich der schwefelsaure Baryt bei gleicher Behandlung nicht bemerkbar.

Fluorverbindungen. Frisch gefälltes gallertartiges Fluorcalcium wurde mit einer Lösung von zweifach-kohlensaurem Natron und einer zur Sättigung des Natrons unzureichenden (in eine Glaskugel eingeschlossenen) Menge Salzsäure in eine Glasröhre eingeschmolzen, und diese während 60 Stunden auf etwa 250° erhitzt. Das Fluorcalcium verwandelte sich hierbei in eine sandartige Masse, bestehend aus mikroscopischen Octaëdern mit abgestumpften Ecken.

Schwefelmetalle. Sénarmont stellte mehrere in der Weise dar, daſs er in eine luftleere Glasröhre eine Lösung von Mehrfach-Schwefelkalium und eine Glaskugel, welche die Lösung eines Metallsalzes nebst etwas Luft enthielt, einschloſs; bei erhöhter Temperatur platzte die Glaskugel und die Mischung ging vor sich. Die so erhaltenen Schwefelmetalle sind amorph, aber mehrere lassen sich auf andere Art auch krystallinisch erhalten.

Bei Erhitzen von gepulvertem künstlich dargestelltem Realgar mit zweifach-kohlensaurem Natron in zugeschmolzenen Glasröhren auf etwa 150° tritt Lösung des erstern ein, und dann setzen sich an den Wandungen der Röhre Krystalle (theilweise von $^1/_4$ Millimeter Durchmesser) von *Zweifach-Schwefelarsen* (Realgar, $As\,S_2$) ab, von der Form des natürlich vorkommenden. Die Analyse

ergab darin 30,5 pC. Schwefel. Aufser den Krystallen scheidet sich noch ein pulverförmiger, auripigmenthaltiger Niederschlag (wegen des überschüssigen Schwefels in dem künstlichen Realgar) ab. — Auripigment ($As\,S_3$) giebt bei gleicher Behandlung gleichfalls Krystalle von Zweifach-Schwefelarsen.

Auf nassem Weg dargestelltes Schwefelantimon wird, in reinem Wasser auf etwa 300° erhitzt, grau und metallartig aussehend. Wird Schwefelantimon oder Goldschwefel ($Sb\,S_5$) wie eben angegeben mit einer Lösung von zweifach-kohlensaurem Natron auf 250° erhitzt, so erhält man eine grünliche Lösung und daraus *Dreifach-Schwefelantimon* ($Sb\,S_3$) in mikroscopischen Prismen, deren Analyse 71,1 bis 73,1 pC. Antimon ergab. — Ist die Lösung von zweifach-kohlensaurem Natron im Ueberschufs angewendet oder zu concentrirt, oder enthielt sie etwas einfach-kohlensaures Natron, so ist die Lösung des Schwefelantimons wenig gefärbt, und es scheidet sich ein ziegelrothes unkrystallinisches Pulver ab, welches an verdünnte Salzsäure Antimonoxyd abgiebt und nach Sénarmont wahrscheinlich Antimon-Oxysulfid $2\,SbS_3 + SbO_3$ ist; eine Analyse desselben wurde nicht angestellt.

Dreifach-Schwefelwismuth (BiS_3) löst sich nicht in zweifach-kohlensaurem Natron, aber bei erhöhter Temperatur in Schwefelkalium, und krystallisirt in mikroscopischen Prismen von dunkelgrauer Farbe, welche denen des Dreifach-Schwefelantimons sehr ähnlich sind. Die Analyse ergab darin 18,2 pC. Schwefel.

Zweifach-Schwefeleisen ($Fe\,S_2$). Durch Zersetzung von schwefelsaurem Eisenoxydul durch Mehrfach-Schwefelkalium bei 165 bis 180° wurde ein amorpher schwarzer Staub erhalten, welcher manchmal die angewendete Glasröhre metallähnlich gelb überzieht; derselbe verändert sich nicht an trockner Luft, wird durch Salzsäure nicht angegriffen, ist leicht verbrennlich. Die Analyse ergab darin 45,4 und 45,8 pC. Eisen, 54,1 und 54,5 pC. Schwefel.

Einfach-Schwefelmangan (MnS) wurde durch Zersetzung eines Manganoxydulsalzes durch Einfach-Schwefelkalium bei 185° erhalten; es ist ein grünlich-schwarzes amorphes Pulver und bekleidet die Wandungen der Glasröhre manchmal stahlgrau; an trockner Luft scheint es ganz unveränderlich zu seyn. Die Analyse ergab darin 62,5 pC. Mangan. — *Zweifach-Schwefelmangan* (MnS_2) wurde erhalten als amorphes ziegelrothes Pulver, welches die Glasröhre manchmal durchsichtig roth bekleidet, durch Zersetzung eines Manganoxydulsalzes mit Mehrfach-Schwefelkalium bei 160 bis 180°; benetzt verändert es sich an der Luft kaum, trocken gar nicht; die Analyse ergab darin 46,2 und 46,0 pC. Mangan, 53,3 und 53,5 pC. Schwefel.

Schwefelkobalt $Co_3 S_4$ wurde als schwarzgraues, in trockner Luft unveränderliches Pulver dargestellt durch Zersetzung von Kobaltchlorür und Mehrfach-Schwefelkalium bei 160°; die Analyse ergab darin 42,7 pC. Schwefel.

Schwefelnickel NiS. Wurde erhalten als schwarzgraues amorphes, in trockner Luft unveränderliches Pulver, welches die Glasröhre manchmal metallisch gelb bekleidet, durch Zersetzung von Nickelchlorür mit Einfach-Schwefelkalium, oder mit Mehrfach-Schwefelkalium bei Gegenwart eines grofsen Ueberschusses von zweifach-kohlensaurem Alkali, und bei 160 bis 180°. Es wurden darin 36,0 und 35,9 pC. Schwefel gefunden. — Nickelchlorür giebt mit Mehrfach-Schwefelkalium bei 160° die Verbindung $Ni_3 S_4$, deren äufsere Eigenschaften mit denen der vorhergehenden übereinstimmen. Die Analyse ergab darin 41,7 pC. Schwefel.

Schwefelzink (ZnS), bei 175° dargestellt, ist ein weifses, amorphes, an der Luft unveränderliches Pulver, in welchem 66,2 pC. Zink und 34,3 pC. Schwefel gefunden wurden.

Halb-Schwefelkupfer ($Cu_2 S$) bildet sich bei der Zersetzung eines Kupferoxydsalzes durch Schwefelkalium bei Gegenwart stark überschüssigen zweifach-kohlensauren Kalis und einer

Temperatur von 200°; es ist ein amorpher schwarzer Staub, welcher an der Luft nicht verändert und durch Salzsäure nicht angegriffen wird, und in welchem 78,0 und 78,2 pC. Kupfer auf 21,3 und 21,0 pC. Schwefel gefunden wurden.

Kupferkies ($Cu_2 S, Fe_2 S_3$). Wirken bei etwa 250° 1) eine Mischung von Lösungen des Eisenchlorürs und des Kupferchlorürs im angemessenen Verhältnifs, 2) eine zur Zersetzung derselben unzureichende Menge Lösung von Mehrfach-Schwefelnatrium, 3) ein grofser Ueberschufs von zweifach-kohlensaurem Natron auf einander ein, so erhält man einen schwarzen Niederschlag, welchem kohlensaure Salze von Eisen und Kupfer beigemengt sind, die durch Salzsäure entfernt werden können. Es bleibt ein amorphes schwarzes Pulver, welches an der Luft sich nicht verändert, in Salzsäure nicht löslich ist, und oft die Wandungen der angewendeten Glasröhre mit einer metallisch-dunkelgelben, an der Luft bald irisirend werdenden Schicht bekleidet. In den Producten von drei verschiedenen Darstellungen wurden gefunden: 33,9; 34,0; 34,2 pC. Kupfer; 31,0; 30,8; 30,6 pC. Eisen; 34,2; 35,0; 35,5 pC. Schwefel; nach obiger Formel berechnen sich 34,5 pC. Kupfer, 30,5 Eisen, 34,9 Schwefel.

Einige dieser Schwefelmetalle wurden krystallinisch erhalten nach vorgängiger Auflösung in Wasser, welches mit Schwefelwasserstoff übersättigt war. Eine Glasröhre, welche Wasser und etwas Schwefelmetall enthielt, wurde am offnen Ende fein ausgezogen, so aber, dafs das ausgezogene Ende eine Erweiterung hatte, in welcher eine Wachskugel sich befand; das Wasser wurde mittelst einer Druckpumpe mit Schwefelwasserstoff gesättigt, das Wachs geschmolzen, so dafs es an dem verengten Theil der Röhre einen Pfropfen bildete, und die Glasröhre dann am ausgezogenen Ende zugeschmolzen. Oder, wo die Gegenwart freien Schwefels Nichts schadete, es wurde in einer Glasröhre Wasser mit etwas von dem Schwefelmetall und mit Zweifach-Schwefelwasserstoff eingeschmolzen, welcher

bei seiner allmäligen Zersetzung Schwefel und Schwefelwasserstoff gab. Bei dem Erwärmen (wo Explosionen leicht vorkommen) löste sich das Schwefelmetall auf, und schied sich beim Erkalten wieder ab. Deutlich krystallinisch schieden sich hierbei ab das Schwefelzink und das Schwefelblei; undeutlicher der Eisenkies und Kupferkies; unbefriedigende Resultate wurden erhalten mit Schwefelkupfer und Schwefelsilber.

Mifspickel (Arsenikkies; Fe As + Fe S_2) wurde erhalten 1) durch Fällen von Eisensalzen mittelst Schwefelarsennatrium bei Gegenwart von überschüssigem zweifach-kohlensaurem Natron und bei 300 bis 350°, oder 2) bei Einwirkung von überschüssigem zweifach-kohlensaurem Natron auf kalt gefälltes Schwefelarseneisen bei derselben hohen Temperatur; es bildet so dargestellt ein eisengraues, selbst durch starke Salzsäure nicht angreifbares Pulver, welches meist keine krystallinischen Formen zeigt; zweimal indefs wurden auch kleine Krystalle von der gewöhnlichen Form des Mifspickels erhalten. Nach den oben angegebenen zwei Arten bereitete Präparate ergaben bei der Analyse:

	1)		2)		berechnet
Eisen	35,2	34,8	34,1	33,3	34,4
Arsen	44,1	43,8	45,4	45,2	46,0
Schwefel	19,2	20,3	20,7	20,3	19,6
	98,5	98,9	100,2	98,8	100,0.

Arsen-Silberblende (lichtes Rothgültigerz, 3 AgS, AsS_3) wurde krystallinisch dargestellt 1) durch Zersetzung eines Silbersalzes mittelst einer Auflösung von Schwefelarsennatrium bei Gegenwart von überschüssigem zweifach-kohlensaurem Natron und bei einer Temperatur von 250 bis 350°; oder einfacher 2) durch Einwirkung einer Lösung von zweifach-kohlensaurem Natron auf kalt gefälltes Schwefelarsensilber bei derselben Temperatur. Der röthliche, glänzende, sandartige Niederschlag wird durch Schlämmen von etwa beigemengtem Schwefel, Schwefel-

arsen und einem amorphen (Silber, Schwefel und Arsen enthaltenden) Körper getrennt; es bleiben rothe, durchsichtige Krystalle von dem Glanz und der Form der Arsen-Silberblende. Die Analyse ergab :

	1)	2)	berechnet
Silber	65,52	64,80	65,45
Arsen	14,27	15,00	15,15
Schwefel	19,30	19,50	19,39
	99,09	99,30	99,99.

Antimon-Silberblende (dunkles Rothgültigerz, 3 AgS, SbS_3) wurde in entsprechender Weise mittelst Schwefelantimonnatrium dargestellt; es bildet deutlichere Krystalle als die vorhergehende Verbindung, an denen meistens ein Scalenoëder vorherrscht. Die nach den oben angegebenen Verfahrungsweisen dargestellten Präparate ergaben bei der Analyse :

	1)	2)	berechnet
Silber	58,85	59,00	59,01
Antimon	24,00	23,20	23,50
Schwefel	17,90	17,20	17,48
	100,75	99,40	99,99.

Auch Daubrée hat seine Versuche über künstliche Nachbildung von Mineralien fortgesetzt *). — *Apatit* wurde dargestellt durch Ueberleiten von Phosphorchloriddampf über Aetzkalk, welcher bis zum dunkeln Rothglühen erhitzt war; die Absorption des Chlorphosphors geht unter heftigem Erglühen vor sich; die Masse wird mit Wasser und kochender Essigsäure ausgezogen. Es bleibt ein körniges Pulver zurück, welches unter dem Mikroscop hexagonale Prismen mit den basischen Endflächen zeigt, und dessen spec. Gew. = 2,98 gefunden

*) Ann. des mines [4] XIX, 684. Ueber seine früheren Versuche vergl. diese Annalen LXXII, 262.

wurde; die Analyse ergab darin (abgesehen von etwas beigemengter Kieselerde) 53,49 pC. Kalk, 40,32 Phosphorsäure und 7,11 Chlor. — Magnesia gab bei gleicher Behandlung mit Phosphorchlorid keine entsprechende Verbindung, sondern der in siedendem Wasser unlösliche Bestandtheil der entstehenden Masse war frei von Chlor und bildete rhombische Tafeln von 78 und 102°. — Hellroth glühende Kieselerde wird durch darüber geleitetes Phosphorchlorid unter Bildung von Chlorsilicium zersetzt. — Bei dem Ueberleiten von Fluorsilicium über hellroth glühende Thonerde bildet sich eine Masse von 3,49 spec. Gew., deren chemisches Verhalten mit dem des *Topases* übereinstimmt, und in welcher 53,99 pC. Thonerde, 36,11 Kieselerde und 6,32 Fluor gefunden wurden.

Uebersättigung von Salzlösungen.

Loewel *) hat seine schon früher begonnenen Untersuchungen über diesen Gegenstand (vergl. diese Annalen LXXVI, 226) fortgesetzt. In Beziehung auf das Hydrat des schwefelsauren Natrons, welches in den s. g. übersättigten Lösungen enthalten ist und in verschlossenen Gefäfsen aus ihnen krystallisirt erhalten werden kann, hatte Loewel schon in einem Zusatz zu seiner früheren Abhandlung vermuthet, es enthalte 7 Aeq. Wasser, und nicht 8, wie er selbst zuerst mit mehreren andern Chemikern annahm; neue Analysen haben ihm die Richtigkeit dieser Vermuthung dargethan. Er erhielt dieses Salz, welches Feuchtigkeit sehr leicht anzieht, am reinsten so, dafs er 22 Grm. Glaubersalz in 10 Grm. Wasser bei Siedhitze löste, und den Kolben bei Siedhitze mittelst eines Korks verschlofs,

*) Ann. chim. phys. [3] XXXIII, 334.

durch welchen zwei umgebogene Glasröhren gingen; am andern Tage hatten sich Krystalle jenes Hydrats abgesetzt; er füllte vorsichtig den noch leeren Raum des Kolbens mittelst der Glasröhren mit 36grädigem, vorher auf 40° erwärmtem Weingeist, welcher allmälig alles Wasser aus der Lösung anzog. Die in der alkoholischen Flüssigkeit befindlichen vollkommen klaren Krystalle wurden dann sogleich zwischen Fliefspapier geprefst; ihr Wassergehalt betrug 47,05 bis 47,98 pC., der Formel NaO, SO_3 + 7 HO entsprechend. Nach kurzem Verweilen an der Luft sind diese Krystalle schon trüber, und zeigen dann einen erheblich gröfseren Wassergehalt.

Loewel hat ferner die übersättigten Lösungen von einfach-kohlensaurem Natron, und die Salze, die sich aus ihnen absetzen, untersucht. Eine siedend gesättigte und nach dem Abkühlen auf 55 bis 50° in eine Schale abgegossene Lösung von kohlensaurem Natron beginnt bei 32 bis 28° Krystalle zu bilden, welche 10 Aeq. Wasser enthalten; nur Einmal, als die Lufttemperatur 25° war, bildeten sich in einer Glasschale Krystalle des unten zu besprechenden Salzes NaO, CO_2 + 7 HO *b*, während in einer Platinschale unter denselben Umständen die gewöhnlichen Krystalle NaO, CO_2 + 10 HO sich bildeten. Die Lösungen von 5 bis 1 Theil gewöhnlichem krystallisirtem kohlensaurem Natron in 1 Theil heifsem Wasser krystallisiren nach dem Abkühlen lange Zeit nicht, wenn der Luftwechsel an der Oberfläche der Flüssigkeit erschwert wird, durch Ueberdecken der Schale mit einer Glasglocke z. B., oder durch Bedecken des Kolbens mit einem lose aufliegenden Deckel. Wird die Lösung in zugeschmolzenen Röhren in der Hitze bewirkt, oder in Glaskolben, die man nahe bei dem Siedepunkt der Lösung verschliefst, so bleiben diese Lösungen oft selbst bei einigen Graden unter 0° übersättigt und setzen keine Krystalle ab; bei dem Oeffnen des Gefäfses tritt die Krystallisation von der Oberfläche der Flüssigkeit aus rasch und unter Wärmeentwicklung ein. Ein electrischer Strom, der

Wasserzersetzung zu bewirken vermag, bringt bei dem Durchleiten durch eine übersättigte Lösung keine Aenderung in diesem Zustand hervor.

Wenn in der siedend gesättigten wässerigen Lösung von kohlensaurem Natron etwas überschüssiges festes Salz ist, und das Gefäfs gleich nach dem Sieden verschlossen wird, so tritt bei dem Abkühlen einer solchen Lösung Folgendes ein. Ist die Temperatur, bis zu welcher sie erkaltet, + 18 bis 25°, so kann die Lösung wochenlang ohne Krystalle zu bilden sich erhalten. Ist die Temperatur, bis zu welcher die Lösung erkaltet, unter + 8°, so wird die Lösung bis zum andern Tag zu einer Masse blättriger Krystalle, welche fast immer 7 Aeq. Wasser, selten 10 Aeq. Wasser enthalten. Wenn die Temperatur, bis zu welcher Erkaltung stattfindet, sich zwischen + 10 und 16° erhält, so scheidet sich in der Lösung auf dem schon beim Verschliefsen des Gefäfses darin enthaltenen überschüssigen Salz innerhalb eines oder mehrerer Tage eine krystallinische, durchsichtige Masse ab, die aus rhomboëdrischen Krystallen zu bestehen scheint, welche sich in der überstehenden Flüssigkeit bei Erwärmung auf 21 bis 22° lösen und bei Erkalten auf 19° wieder bilden. Dieses Salz bildet sich stets nur in geringer Menge, bei abnehmender Temperatur nimmt dieselbe etwas zu, aber bei + 10 bis 4° verliert diese Salzmasse plötzlich ihre Durchsichtigkeit und aus der überstehenden Flüssigkeit scheidet sich zugleich eine reichliche Menge eines Salzes ab, welches dünne quadratische Tafeln bildet. Beide Salze, das rhomboëdrisch-krystallisirte und die quadratischen Tafeln, haben nach Loewel die Zusammensetzung $NaO, CO_2 + 7 HO$; er unterscheidet ersteres als Salz *a*, letzteres als Salz *b*. Bei Erwärmung auf 25 bis 30° löst sich das Salz *b* nebst einem Theil des veränderten Salzes *a* auf, und beim Erkalten scheidet sich Salz *b* in dickeren Tafeln ab. Nach längerer Zeit verlieren auch die Tafeln des Salzes *b* ihre Durchsichtigkeit, und Alles gesteht zu

einer Salzmasse von Krystallen des gewöhnlichen wasserhaltigen kohlensauren Natrons, NaO, CO_2 + 10 HO.

Das Salz, welches bei dem Verdampfen von Wasser aus einer siedenden gesättigten Lösung von kohlensaurem Natron sich ausscheidet und das Uebersättigtseyn der erkalteten Lösungen nicht hindert, enthält nach Loewel 1 Aeq. Wasser. Dieses Salz bildet sich auch, wenn man gewöhnliches krystallisirtes kohlensaures Natron in seinem Krystallwasser schmilzt, wo es in der Flüssigkeit als krystallinisches Pulver zurückbleibt; wird das Glasgefäfs gleich nach Aufhören des Siedens verschlossen, so tritt beim Abkühlen auf 25 bis 18° keine Krystallisation ein; beim Abkühlen auf 16 bis 12° scheidet sich auf dem Salz mit 1 Aeq. Wasser das Salz mit 7 HO *a* ab, oft aber auch, und namentlich bei niedrigeren Temperaturen, das Salz mit 7 HO *b*. Die Lösungen, in welchen Salz *a* oder *b* krystallisirt ist, sind übersättigt, und gestehen nach dem Oeffnen des Gefäfses zu einem Brei von Krystallen NaO, CO_2 + 10 HO.

Die beiden isomeren Salze mit 7 Aeq. Wasser bilden sich stets aus übersättigten Lösungen; die Ansicht, dafs es von der Temperatur abhänge, ob die gewöhnlichen Krystalle mit 10 Aeq. sich bilden oder Krystalle mit geringerem Wassergehalt, fand Loewel nicht bestätigt. Das Salz mit 7 HO *b* wurde schon von Thomson beschrieben, der aber darin 8 Aeq. Wasser annahm; Loewel fand in den Krystallen, welche dem oben für die Darstellung von NaO, SO_3 + 7 HO beschriebenen Verfahren entsprechend dargestellt waren, 54,8 bis 55,5 pC. Wasser, was zur Formel NaO, CO_2 + 7 HO führt. Mit diesem, in Tafeln oder niedrigen Prismen krystallisirten Salze *b* hat das anscheinend rhomboëdrisch krystallisirte Salz *a* gleiche Zusammensetzung (in ebenso bereiteten Krystallen fand Loewel 55,2 bis 55,5 pC. Wasser; dieses Salz sowohl wie das andere isomere zieht mit sehr grofser Begierde Wasser an), aber eine verschiedene Löslichkeit. In gleichwarmen Lösungen dieser Salze

sind viel gröfsere Mengen von wasserfreiem kohlensaurem Natron enthalten, als in Lösungen von NaO, CO_2 + 10 HO, und der Ueberschufs davon scheidet sich in Krystallen von der letztern Zusammensetzung aus, wenn eine Lösung der erstern Salze (eine übersättigte Lösung) durch Einflufs der Luft o. a. zum plötzlichen Krystallisiren gebracht wird. Nach Loewel's Bestimmungen kommen in gesättigten Lösungen auf 100 Theile Wasser:

	Lösung von NaO, CO_2 + 10 HO		Lösung von NaO, CO_2 + 7 HO *b*		Lösung von NaO, CO_2 + 7 HO *a*	
bei	NaO,CO_2	NaO,CO_2 + 10 HO	NaO,CO_2	NaO,CO_2 + 7 HO	NaO,CO_2	NaO,CO_2 + 7 HO
0°	6,97	21,33	20,39	58,93	31,93	112,94
10	12,06	40,94	26,33	83,94	37,85	150,77
15	16,20	63,20	29,58	100,00	41,55	179,90
20	21,71	92,82	38,55	122,25	45,79	220,20
25	28,50	149,13	38,07	152,36	—	—
30	37,24	273,64	43,45	196,93	—	—
38	51,67	1142,17	—	—	—	—
104	45,47	539,63	—	—	—	—

Es zeigt hiernach auch das kohlensaure Natron ein Maximum der Löslichkeit, sofern bei 104° weniger davon gelöst ist, als bei 38°.

---

b. Unorganische Chemie.

Zusammensetzung der atmosphärischen Luft.

Lewy *) hat zahlreiche Analysen von Luft ausgeführt, welche er auf einer Reise von Frankreich nach Südamerika und in Neu-Granada sammelte. Die Analysen wurden mittelst des Regnault'schen Apparats **) ausgeführt, und gaben die Be-

*) Compt. rend. XXXIII, 345.

**) Diese Annalen LXXIII, 129.

standtheile der Luft auf mindestens 1/10000 des untersuchten Luftvolums genau. Lewy hat bis jetzt nur die allgemeineren Resultate seiner Analysen mitgetheilt, unter welchen wir folgende hervorheben.

Die Zusammensetzung der in Neu-Granada gesammelten Luft ist im Allgemeinen dieselbe, wie die der Luft über Europa. Im Mittel ergaben ihm die Analysen von Luftproben, welche an elf verschiedenen Localitäten des ersteren Landes genommen waren, in 10000 Volumen Luft 4,008 Kohlensäure, 2101,425 Sauerstoff und 7894,557 Stickstoff. Ein deutlicher Unterschied zeigte sich indeſs in der Zusammensetzung der Luft aus jenem Lande bei der trocknen und bei der nassen Jahreszeit; während der trocknen Jahreszeit enthält die Luft etwas mehr Sauerstoff und Kohlensäure, als während der nassen. Im Mittel aus vielen Analysen enthielten 10000 Volume Luft von Bogota:

	bei bedecktem Himmel und während der Regenzeit	bei heiterem Himmel und in der trocknen Jahreszeit
Kohlensäure	3,822	4,573
Sauerstoff	2099,542	2102,195
Stickstoff	7896,636	7893,232
	10000,000	10000,000.

Die von einander am stärksten abweichenden Zahlen für die Zusammensetzung der Luft, welche Lewy fand, waren:

	Luft in der Regenzeit	Luft in der trocknen Jahreszeit
Kohlensäure	3,609	5,043
Sauerstoff	2099,032	2103,199
Stickstoff	7897,359	7891,758
	10000,000	10000,000.

Er findet weiter das schon früher *) angezeigte und besprochene Resultat bestätigt, daſs über dem Meere die Luft während des Tags reicher an Sauerstoff und Kohlensäure ist, als während der Nacht.

*) Diese Annalen LXXVIII, 123.

Die Analysen von Luftproben, welche auf dem atlantischen Ocean weit entfernt von der Küste an demselben Tag und bei demselben Wind gesammelt waren, ergaben in 10000 Volumen Luft:

	gesammelt um 3 Uhr Morgens	gesammelt um 3 Uhr Nachmittags
Kohlensäure	3,346	5,420
Sauerstoff	2096,139	2106,099
Stickstoff	7900,515	7888,481
	10000,000	10000,000.

Die Luft in Neu-Granada zeigt manchmal einen sehr erhöhten Gehalt an Kohlensäure mit Verminderung des Sauerstoffgehalts; Lewy sucht die Ursache davon in der Kohlensäureentwicklung durch Vulcane und durch die weit ausgedehnten Brände, welche man dort zum Zweck der Urbarmachung einleitet. In 10000 Volumen solcher Luft fand er bis zu 49 Vol. Kohlensäure, und eine Verringerung des Sauerstoffgehalts bis zu 2033,075 Volumen.

Nach Chatin *) ist auch Jod in der Luft enthalten. Nach seinen Versuchen — hinsichtlich deren Ausführung er nur angiebt, dafs er mittelst eines Aspirators Luft durch einen Waschapparat geleitet habe — sollen 4000 Liter Luft zu Paris etwa $^1/_{500}$ Milligramme Jod enthalten. Bei dem Athmen werden etwa $^4/_5$ des Jodgehalts der eingeathmeten Luft in der Lunge zurückgehalten. In dem Regenwasser fand Chatin wechselnde Mengen Jod, bis zu $^1/_2$ Milligramm in 10 Liter Wasser. In dem Schnee fand er gleichfalls, aber weniger. Auch der Thau enthalte Jod.

*) Compt. rend. XXXII, 669.

Isolirung des Sauerstoffs aus der atmosphärischen Luft.

Boussingault *) benutzt, um aus der atmosphärischen Luft das Sauerstoffgas rein darzustellen, die Eigenschaft des Baryts, bei dunkler Rothglühhitze aus einem darüber geleiteten Luftstrom den Sauerstoff unter Bildung von Bariumhyperoxyd aufzunehmen, welches bei stärkerer Glühhitze wieder in Baryt und Sauerstoffgas zerfällt. In eine Röhre von Porcellan oder glasirtem Steingut, welche in einem Ofen liegt, wird der Baryt in groben Stücken eingetragen; die Röhre communicirt nach dem einen Ende hin mit einem Aspirator und mit einem Gasometer, so dafs man mittelst Hahnen die eine oder die andere Verbindung herstellen kann, an dem andern Ende kann die Röhre durch einen Hahn verschlossen werden. Man erhitzt die Röhre zum dunkeln Rothglühen, stellt die Communication mit dem Aspirator her und läfst Luft, die von Wasserdampf und Kohlensäure befreit ist, durchströmen; wenn die Sauerstoffabsorption hinlänglich erscheint, unterbricht man die Communication mit dem Aspirator, eröffnet die mit dem Gasometer und verstärkt das Feuer zum Hellkirschroth, wo Sauerstoffgas in das Gasometer einströmt. Läfst man dann das Feuer wieder schwächer werden, und giebt dem Apparat wieder durch andere Stellung der Hahnen die erstere Einrichtung, so tritt bei neuem Durchströmen von Luft wieder Sauerstoffabsorption ein, u. s. f. Enthält der Baryt, wie diefs oft der Fall ist, Kieselerde und Thonerde, so frittet er bei Wiederholung dieser Operationen und absorbirt immer weniger Sauerstoff. Bei Anwendung von 25 Grm. reinem Baryt erhielt Boussingault in 11 Operationen jedesmal nahezu 1¾ Liter Sauerstoffgas. Er fand aufserdem, dafs bei dem Ueberleiten eines raschen Stroms trockner Luft über

*) Compt. rend. XXXII, 261.

kohlensauren Baryt bei Kirschroth - Glühhitze langsam aber bestimmt Kohlensäure ausgetrieben wird, und dafs unter denselben Umständen Barythydrat rasch zersetzt und zu wasserfreiem Aetzbaryt wird.

Nach einer spätern Mittheilung *) hat Boussingault letzteres Verhalten des Barythydrats, und dafs die Zersetzung desselben durch einen raschen Luftstrom schon bei dunkler Rothglühhitze eintritt, während das Bariumhyperoxyd bei dieser Temperatur durch Wasserdampf zersetzt wird, zur Darstellung des Sauerstoffgases aus der atmosphärischen Luft in folgender Weise angewendet. Barythydrat, zur Vermeidung des Schmelzens und zur feineren Zertheilung mit Kalkhydrat oder Magnesia gemengt, wird in eine wie oben vorgerichtete Porcellanröhre gebracht und darin durch zwei Asbestpfropfen in seiner Lage erhalten; bei dunkler Rothglühhitze läfst man einen raschen Strom Luft darüber gehen, wobei sich das Barythydrat in Aetzbaryt und dann in Bariumhyperoxyd verwandelt; dann stellt man die Communication mit dem Gasometer her, und läfst einen Strom von Wasserdampf durch die Röhre streichen, wo sich wieder Barythydrat bildet und Sauerstoffgas entwickelt wird, u. s. f.

Ueber den Einflufs des Wassers bei chemischen Zersetzungen.

H. Rose **) hat Untersuchungen über den Einflufs des Wassers bei chemischen Zersetzungen mitgetheilt, aus welchen wir Folgendes hervorheben.

Rose schliefst sich Berthollet's Ansicht an, was einem Körper an Verwandtschaftskraft abgehe, könne durch Vergröfse-

*) Compt. rend. XXXII, 821.

**) Pogg. Ann. LXXXII, 545; LXXXIII, 417; LXXXIV, 52. 461.

rung der Menge desselben ersetzt werden. Zur Unterstützung dieser Ansicht bespricht er zunächst die Thatsache, dafs sauren schwefelsauren Salzen ein Theil der Säure durch eine gehörig grofse Menge Wasser entzogen werden kann. Zweifach-schwefelsaures Kali, $KO, HO_3 + HO, SO_3$, welches noch etwas überschüssiges Wasser enthielt, wurde mit einer zur vollständigen Lösung desselben unzureichenden Menge Wasser gekocht; die filtrirte Auflösung erstarrte nach dem Erkalten zu einer talgartigen Masse, die nach dem Pressen zwischen Fliefspapier ein grobes krystallinisches Pulver bildete, von der Zusammensetzung $KO, SO_3 + HO, SO_3 + 2\,HO$; es war also durch die so geringe Menge Wasser dem zweifach-schwefelsauren Kali noch keine Säure entzogen worden. Nach vollständigem Auflösen des Salzes in heifsem Wasser und Abdampfen, bis sich nach dem Erkalten geringe krystallinische Krusten ausschieden, bildete sich ein Salz von der Zusammensetzung $3\,(KO, SO_3) + HO, SO_3 + HO$; die Mutterlauge gab bei weiterem Abdampfen noch eine grofse Menge Salz von derselben Zusammensetzung. Wurde dieses Salz wiederum vollständig in Wasser gelöst und zur Krystallisation abgedampft, so bildeten sich Krystalle von einfach-schwefelsaurem Kali (gefunden wurden 53,47 Procent Kali und 46,11 Schwefelsäure), und zwar tafelförmige von der Form des Eisenglanzes, wie sie Mitscherlich zuerst beschrieben hatte.

Das zweite Aequivalent Schwefelsäure wurde also hier nach und nach vollständig entzogen, und Rose erinnert an die verschiedenen schon früher beschriebenen, zwischen dem einfach- und dem zweifach-schwefelsauren Kali liegenden Verbindungen. Bei dem zweifach-schwefelsauren Natron ist das zweite Aequivalent mit geringerer Verwandtschaft gebunden, und es scheint nur Eine Zwischenstufe zwischen ihm und dem einfach-sauren Salz zu existiren. Die nach Zersetzung von 1 Aeq. Chlornatrium durch 2 Aeq. Schwefelsäurehydrat und Zusatz von etwas

Wasser aus dem Rückstand anschiefsenden Krystalle ergaben die Zusammensetzung $NaO, SO_3 + HO, SO_3 + 2 HO$; aus der Auflösung dieses Salzes in Wasser bildeten sich grofse Krystalle, gleichfalls schief-rhombische Prismen, deren Zusammensetzung der Formel $3 (NaO, SO_3) + HO, SO_3 + 2 HO$ entsprach. Rose erhielt nur dieses Salz, welches auch schon Mitscherlich und Heumann dargestellt hatten, wenn er zweifach-schwefelsaures Natron in Wasser löste und krystallisiren liefs; bei Einer Bereitung zeigte es sich in kleinen Krystallen und mit einem etwas anderen Wassergehalt (nur 8,07 pC.). Aus der Auflösung dieses Salzes krystallisirte immer einfach-schwefelsaures Natron, aber mit verschiedenem, zum Theil noch nicht beobachtetem Wassergehalt; so wurde es namentlich mit 3 und mit $2\frac{1}{2}$ Aeq. Wasser erhalten.

Als diesen Fällen ähnlich betrachtet Rose das Verhalten des Wassers gegen Doppelsalze, deren einige, wenn sie aus einem schwerer und einem leichter löslichen Salze bestehen, schon durch Auflösen in Wasser und Umkrystallisiren zerlegt werden können, wie diefs bei dem Glauberit (schwefelsaurem Kalk-Natron) der Fall ist. Bei andern Doppelsalzen der Art, wie bei dem Gay-Lussit (kohlensaurem Kalk-Natron) und dem kohlensauren Zinkoxyd-Natron, sind die beiden Salze mit gröfserer Verwandtschaft mit einander verbunden, denn erst nach dem Glühen, wodurch das Krystallwasser verjagt wird, wird im Gay-Lussit die Verwandtschaft der beiden Salze soweit vermindert, dafs das Wasser das kohlensaure Natron löst und den kohlensauren Kalk zurückläfst. — Die durch Graham *) bewirkte Zerlegung des Alauns durch Diffusion betrachtet Rose als beruhend auf der durch die überwiegende Menge Wasser gesteigerten Affinität des letztern.

---

*) Diese Annalen LXXVII, 81.

Rose bespricht weiter den Einflufs des Wassers bei Zersetzung durch doppelte Wahlverwandtschaft, wo bei Gegenwart einer schwachen Säure sich das Richter'sche Neutralitätsgesetz nicht bewährt, sondern ein Theil der schwachen Säure durch das Wasser ausgetrieben wird. Von den in Wasser unlöslichen kohlensauren Salzen sind es nur die Verbindungen mit Baryt, Strontian, Kalk, Silberoxyd und Quecksilberoxydul, welche aus den Auflösungen ihrer neutralen Salze durch neutrale kohlensaure Salze als neutrale kohlensaure Verbindungen gefällt werden; die neutralen Salze der übrigen Basen geben bei der Fällung durch neutrale kohlensaure Salze wasserhaltige basische kohlensaure Salze.

Hinsichtlich der Verbindungen der Kohlensäure und des Wassers mit Magnesia fand Rose, dafs durch Fällung der schwefelsauren Magnesia mit kohlensaurem Natron — die Lösungen mögen concentrirt oder verdünnt seyn, die Fällung kalt oder heifs vor sich gehen — Verbindungen entstehen, die auf 5 Aeq. Magnesia 4 Aeq. Kohlensäure enthalten, und die alle nach dem Trocknen bei 100° 5 Aeq. Wasser enthalten. Bei Fällung mit kohlensaurem Kali wurde oft eine Verbindung erhalten, die auf 4 Aeq. Magnesia 3 Aeq. Kohlensäure enthielt, aber bei dem Trocknen bei 100° Kohlensäure anzog und nun 5 Aeq. Magnesia, 4 Aeq. Kohlensäure und 6 Aeq. Wasser enthielt. Bei dem Erhitzen dieser Verbindungen auf 150, 200 und 300° verlieren sie etwas Kohlensäure, und enthalten dann 4 Aeq. Magnesia und 3 Aeq. Kohlensäure mit wechselnden Mengen Wasser; erst bei Rothglühhitze geht alles Wasser und alle Kohlensäure fort. Die wasserhaltige einfach-kohlensaure Magnesia, $MgO, CO_2 + 3 HO$, verliert bei 100° 2 Aeq. Wasser, bei 200° entsteht $3 (MgO, CO_2) + 2 HO$, bei 300° geht Kohlensäure und Wasser langsam weg. Die durch Erhitzen auf letztere Temperatur erhaltene Magnesia erhitzt sich stark mit Wasser, die durch Glühen des kohlensauren Salzes erhaltene

nicht. Wird das Salz $MgO, CO_2 + 3 HO$ mit Wasser erhitzt, so wird schon unter dem Siedepunkt Kohlensäure ausgetrieben und eine jener Verbindungen gebildet, die durch Fällung von Magnesiasalzen mittelst kohlensauren Alkalis entstehen. Die natürlich vorkommende wasserfreie einfach-kohlensaure Magnesia verliert bei 300° keine Kohlensäure, wohl aber, wenn auch wenig, bei dem Kochen mit Wasser. — Rose glaubt, dafs bei der Vermischung kalter Lösungen von schwefelsaurer Magnesia und kohlensaurem Alkali Kohlensäure ausgetrieben und Magnesiahydrat neben einer Verbindung von einfach-kohlensaurer Magnesia und kohlensaurem Alkali gefällt werde; letztere Verbindung werde durch den ferneren Einflufs des Wassers zersetzt und das kohlensaure Alkali aufgelöst; die einfach-kohlensaure Magnesia verbinde sich mit dem Magnesiahydrat, welches aus der umgebenden Flüssigkeit noch etwas Kohlensäure aufnehme, so dafs eine Verbindung von 5 Aeq. Magnesia auf 4 Aeq. Kohlensäure entstehe; durch den Einflufs von heifsem Wasser bei dem Fällen und Auswaschen könne die Verbindung von 4 Aeq. Magnesia auf 3 Aeq. Kohlensäure sich bilden.

Aus dem kohlensauren Manganoxydul treibt das Wasser weniger Kohlensäure aus, als aus vielen andern kohlensauren Salzen. Bei der Zersetzung der Auflösungen gleicher Aequivalente von schwefelsaurem Manganoxydul und kohlensaurem Natron wird am häufigsten eine Verbindung gebildet, welche auf 5 Aeq. kohlensaures Manganoxydul 1 Aeq. Manganoxydulhydrat enthält. Auch bei einigen Verbindungen des kohlensauren Manganoxyduls mit Manganoxydulhydrat findet bei dem Trocknen bei 100° eine geringe Absorption von Kohlensäure aus der Luft statt. Bei dem Erhitzen der Verbindungen auf 150° werden sie nach und nach dunkelbraun; es bleibt dabei das kohlensaure Manganoxydul unverändert, während das Manganoxydulhydrat zu Manganoxydhydrat wird. Bei 200° wird die Verbindung von kohlen-

saurem Manganoxydul mit Manganoxydulhydrat zu Manganhyperoxydhydrat, wahrscheinlich $2\ MnO_2 + HO$.

Der aus Bleioxydlösungen durch einfach-kohlensaure Alkalien gefällte Niederschlag enthält nach Rose etwas Wasser und weniger Kohlensäure, als zur vollständigen Verwandlung des darin enthaltenen Bleioxyds in einfach-kohlensaures Salz erforderlich ist. Werden die Auflösungen gleicher Aequivalente von salpetersaurem Bleioxyd und kohlensaurem Natron gemischt, so erhält man aus concentrirten kalten Lösungen die Verbindung $6\ (PbO,\ CO_2) + PbO,\ HO + HO$, welche bei 200° Wasser verliert, aber Kohlensäure aufnimmt. Verdünnte kalte und concentrirte heifse Lösungen gaben die Verbindung $5\ (PbO,\ CO_2) + PbO,\ HO$; verdünnte heifse Lösungen gaben die Verbindung $3\ (PbO,\ CO_2) + PbO,\ HO$. Bei dem Fällen von salpetersaurem Bleioxyd mit überschüssigem kohlensaurem Natron entsteht ein Niederschlag, welcher etwas Natron enthält, im Wesentlichen aber $2\ (PbO,\ CO_2) + PbO,\ HO$ ist. Kohlensäure fällt aus einfach-essigsaurem Bleioxyd $PbO,\ CO_2$.

Vermischt man concentrirte oder verdünnte kalte Lösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd und kohlensaurem Natron oder Kali, so ist der Niederschlag zuerst voluminös und blau, bei längerem Stehen und Auswaschen wird er dichter und grün; seine Zusammensetzung ist dann die des Malachits, $CuO,\ CO_2 + CuO,\ HO$. Wird der nicht ausgewaschene Niederschlag zwischen Fliefspapier ausgeprefst, so bleibt er blau; er enthält noch kohlensaures Alkali, bei dessen Entfernung durch Einwirkung von Wasser er sich grün färbt. Auch der blaue durch zweifach-kohlensaures Alkali gebildete Niederschlag färbt sich grün und hat die Zusammensetzung des Malachits. Die künstlich dargestellte Verbindung $CuO,\ CO_2 + CuO,\ HO$ verändert sich bei 150° nicht, bei 200° wird sie sehr langsam zu sammtschwarzem Kupferoxyd, welches etwas Wasser hartnäckig zurückhält. Auch das aus kochenden Lösungen durch überschüs-

siges Kali gefällte Kupferoxyd hält etwas Wasser hartnäckig zurück, welches erst bei Rothglühhitze austritt. Der natürliche Malachit zersetzt sich erst bei 220° sehr langsam, bei 250° wird er braun und bei 300° schwarz; auch das so gebildete Kupferoxyd hält etwas Wasser zurück. Wird der Malachit gepulvert mit Wasser gekocht, so wird er schmutzig grün und dann schwarz, unter reichlicher Entwicklung von Kohlensäure. Die Kupferlasur, 2 (CuO, CO_2) + CuO, HO, wird erst bei 300° zu Kupferoxyd; bei dem Kochen mit Wasser verliert sie Kohlensäure und verwandelt sich in braunschwarzes Kupferoxydhydrat, ohne zuerst zu Malachit zu werden; Wasser von gewöhnlicher Temperatur oder 80° verändert sie nicht. — Bei dem Kochen der gemischten Lösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd und kohlensaurem Alkali wird mehr Kohlensäure ausgetrieben, der Niederschlag wird schwarzbraun und es bildet sich basisch-schwefelsaures Kupferoxyd.

Bei der Fällung des schwefels. Kobaltoxyduls durch einfach-kohlens. Natron wird nach Rose *) unter Ausscheidung von Kohlensäure und Aufnahme von Wasser vorzugsweise die Verbindung (bei 100° getrocknet) 2 (CoO, CO_2) + 3 (CoO, HO) + HO gebildet, wie diefs auch schon aus den früheren Versuchen von Setterberg, Winkelblech und Beetz hervorging. Diese Verbindung widersteht mit einer gewissen Hartnäckigkeit der ferneren Zersetzung durch Wasser. Wenn aber die chemische Masse des Wassers sehr vermehrt und Kochhitze angewandt wird, so wird durch das Wasser noch mehr Kohlensäure ausgeschieden, und die Verbindung CoO, CO_2 + 2 (CoO, HO) + HO gebildet. Rose erinnert daran, dafs Beetz durch längeres Kochen bei einem Ueberschufs von kohlensaurem Natron noch mehr Kohlensäure austrieb und die Verbindung CoO, CO_2 + 3 (CoO, HO) + HO erhielt. Die Fällungen der Kobaltoxydulauflösungen durch kohlensaures Alkali sind aufserordent-

*) Pogg. Ann. LXXXIV, 547.

lich schwer auszuwaschen, weit schwerer als die Fällungen irgend eines andern Metalloxydes durch kohlensaures Alkali. Bei Fällung des schwefelsauren Kobaltoxyduls hält die entstehende Verbindung von kohlensaurem Kobaltoxydul mit Kobaltoxydulhydrat mit großser Hartnäckigkeit Schwefelsäure als basisch-schwefelsaures Kobaltoxydul zurück, selbst auch wenn die Verbindung kalt gefällt worden war.

Bei Fällung der Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul durch Lösungen von zweifach-kohlensauren Alkalien in der Kälte entstehen andere Verbindungen. Wird die Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul mit einer Lösung von zweifach-kohlensaurem Kali im Ueberschufs versetzt, so bildet sich ein voluminöser rosenrother Niederschlag, welcher manchmal nach mehrtägigem Stehen sich in ein Haufwerk rosenrother Krystalle verwandelt. Diese werden durch Wasser sogleich zersetzt. Analysirt wurden Krystalle, die hierdurch schon etwas zersetzt waren; für die Zusammensetzung nimmt Rose die Formel $2 (CoO, CO_2) + KO, 2 CO_2 + 9 HO$ an (vergl. die S. 247 mitgetheilten Versuche von Deville).

	Gefunden	Berechnet
Kobaltoxydul	27,30	25,76
Kali	13,52	16,19
Kohlensäure	27,62	30,23
Wasser	31,56	27,82
	100,00	100,00.

Bei Fällung von schwefelsaurem Kobaltoxydul mit zweifach-kohlensaurem Natron erhielt Rose einen Niederschlag, welcher nicht krystallinisch wurde.

Wird eine Verbindung von kohlensaurem Kobaltoxydul mit Kobaltoxydulhydrat bei Zutritt der Luft auf 150° erhitzt, so enthält die Masse neben Kobaltoxydul, Kohlensäure und Wasser auch etwas Kobaltoxyd; durch Erhitzen auf 200° entsteht eine kohlensäurefreie Masse, vielleicht $4 Co_2 O_3 + HO$. Ueber 200°

bilden sich wasserfreie Verbindungen von Kobaltoxydul und Kobaltoxyd.

Rose fand es bestätigt, dafs man nicht mit Sicherheit darauf rechnen kann, bei dem Glühen der Niederschläge, welche man aus Kobaltoxydulauflösungen durch Fällung vermittelst Alkalien erhalten hat, ein Oxyd von einer bestimmten Zusammensetzung zu erhalten, sondern dafs man die Menge des darin enthaltenen metallischen Kobalts durch Reduction vermittelst Wasserstoff bestimmen mufs.

Bei Fällung von schwefelsaurem Nickeloxydul mit kohlensaurem Natron in der Kälte scheint vorzugsweise die Verbindung (bei 100° getrocknet) 2 (NiO, CO_2) + 3 (NiO, HO) + 2 HO gebildet zu werden; durch die chemische Masse des Wassers, aber nur bei höherer Temperatur, scheint dieselbe Kohlensäure zu verlieren und Wasser aufzunehmen.

Bei Fällung des schwefelsauren Nickeloxyduls mit überschüssigem zweifach-kohlensaurem Kali entsteht ein hellgrüner voluminöser Niederschlag, in welchem sich nach einigen Wochen dunkelgrüne Krystalle, Prismen von 109° 2′, bilden, welche durch Wasser sogleich zersetzt werden. Die Zusammensetzung dieser Krystalle ist nach Rose 2 (NiO, CO_2) + KO, 2 CO_2 + 10 HO (vergl. Deville's S. 249 angeführte Versuche).

	Gefunden	Berechnet
Nickeloxydul	25,23	25,01
Kali	15,92	15,70
Kohlensäure	28,24	29,31
Wasser	30,61	29,98
	100,00	100,00.

In dem mittelst zweifach-kohlensaurem Natron hervorgebrachten Niederschlag bildeten sich keine Krystalle.

Bei Erhitzung über 100° an der Luft verlieren die Verbindungen von kohlensaurem Nickeloxydul mit Nickeloxydulhydrat allmälig Kohlensäure und Wasser, und ein Theil des Nickeloxyduls wird zu Nickeloxyd.

Einwirkung des Wasserdampfs auf kohlensaure Salze.

Unter diesem Titel theilt Jacquelain *) eine Abhandlung mit, deren Resultate in Kürze folgende sind.

Er beobachtete, dafs zwei vor längerer Zeit bereitete Lösungen von schwefelsaurer Magnesia und kohlensaurem Natron, die beide zufällig denselben Procentgehalt an wasserfreiem Salz besafsen, sich ohne Ausscheidung von kohlensaurer Magnesia mischen liefsen. Die Erscheinung liefs sich mit andern Lösungen beider Salze nicht wieder hervorbringen; bei den Versuchen, die Ursache der Anomalie aufzufinden, stellte Jacquelain verschiedene Versuche über kohlensaures Natron, schwefelsaure Magnesia und kohlensaure Magnesia an. — Den aus schwefelsaurer Magnesia durch kohlensaures Natron gefällten (bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten?) Niederschlag fand er der Formel 5 MgO, 4 CO_2 + 10 HO oder 6 MgO, 5 CO_2 + 14 HO entsprechend zusammengesetzt, ohne dafs die Umstände, unter welchen sich die eine oder die andere Verbindung ausschliefslich bilde, bestimmt angegeben wären; er beobachtete, was schon früher mehrfach gefunden wurde, dafs bei längerem Verweilen solcher Niederschläge in der Flüssigkeit, aus der sie gefällt wurden, sie in einfach-kohlensaure Magnesia, MgO, CO_2 + 3 HO, übergingen. — Aus einer Analyse der wasserfreien schwefelsauren Magnesia, erhalten durch Glühen von gewässerter mit einem Zusatz von Schwefelsäure, leitet er das Atomgewicht der Magnesia zu 20,2 ab (das der Schwefelsäure = 40 gesetzt). In der bei — 20 bis + 20° krystallisirten schwefelsauren Magnesia fand er stets 7 Aeq. Wasser, für die Zusammensetzung dieser Verbindung nach dem Trocknen im luftleeren Raume 4 (MgO, SO_3) + 7 HO; nach zweitägigem Aussetzen der so getrockneten Verbindung an die Luft war die Zusammensetzung

*) Ann. chim. phys. [3] XXXII, 195.

entsprechend der Formel 4 (MgO, SO_3) + 9 HO, und nach viertägigem entsprechend der Formel 2 (MgO, SO_3) + 5 HO; Jacquelain betrachtet auch die letzteren Formeln als ganz bestimmten Verbindungen zugehörig. — Das kohlensaure Natron hat bei — 20° krystallisirt nach ihm die Zusammensetzung NaO, CO_2 + 15 HO, und diese Krystalle nehmen durch Trocknen im luftleeren Raume die Zusammensetzung des bei höherer Temperatur krystallisirten, NaO, CO_2 + 10 HO, an. Bei wiederholtem Umkrystallisiren eines kohlensauren Natrons, dessen erste Lösung etwas zweifach-kohlensaures enthalten hatte, erhielt er Krystalle, deren Zusammensetzung er der Formel NaO, CO_2 + 9 HO entsprechend fand. — Er glaubt weiter gefunden zu haben, dafs das einfach-kohlensaure Natron bei dem Schmelzen, selbst in einem Strom von Kohlensäuregas, Kohlensäure verliere; ebenso verliere es Kohlensäure durch die Einwirkung von Wasserdampf bei 90° oder bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raume, oder durch Kochen der wässerigen Lösung; auch aus den kohlensauren Salzen von Baryt, Kalk, Magnesia, Bleioxyd und Silberoxyd werde durch die Einwirkung von Wasserdampf bei 25 bis 100° Kohlensäure ausgeschieden.

In einer andern Abhandlung *) theilt Jacquelain noch die Resultate mehrerer Versuche mit, wo er kohlensauren Baryt, in verschiedenen Verhältnissen mit kohlensaurem Kalk und mit Kohle gemischt, in der Art theilweise zersetzte, dafs er das Gemenge zum Glühen erhitzte und Wasserdampf darüber streichen liefs. Es ist bekannt, dafs der kohlensaure Baryt bei Glühhitze unter dem Einflufs des Wasserdampfs die Kohlensäure verliert. Er schlägt vor, den Aetzbaryt im Grofsen so darzustellen, dafs man Wasserdampf auf ein glühendes Gemenge von kohlensaurem Baryt mit kohlensaurem Kalk oder Aetzkalk einwirken lasse, und den kaustisch gewordenen Baryt dann durch Wasser ausziehe. Ein Gemenge von 65 Th. kohlensauren

*) Ann. chim. phys. [3] XXXII, 421.

Natrons auf 250 kohlensauren Kalk wurde unter denselben Umständen vollständig zersetzt, und auch das kohlensaure Natron zu Natronhydrat.

Ueber das Verhalten des Wassers gegen Basen.

H. Rose *) hat Betrachtungen darüber mitgetheilt, wie das Verhalten des Wassers gegen Salze von Basen zur Erkenntnifs der Stärke der letztern leiten kann. Das Wasser kann, wo es als Base auftritt, nur als schwache Base wirken, und somit nur Oxyde von schwach basischen Eigenschaften aus ihren Auflösungen fällen.

Von den Oxyden RO, welche im Allgemeinen starke Basen bilden, werden nur das Quecksilberoxyd und das Palladiumoxydul aus den Auflösungen ihrer Sauerstoffsalze theils als Oxyde, theils als basische Salze ausgeschieden; die den Oxyden entsprechenden Chloride werden hingegen durch Wasser nicht zersetzt. Auch das Zinnoxydul wird aus dem Zinnchlorür durch Wasser abgeschieden, doch nicht aus dem frisch bereiteten.

Von den Oxyden R_2O_3 werden die meisten durch Wasser aus ihren Salzen gefällt, schon bei gewöhnlicher Temperatur oder bei dem Kochen. Nur wenige, namentlich die Beryllerde und die Thonerde, werden weder in der Kälte, noch durch erhöhte Temperatur aus ihren Auflösungen in Wasser gefällt, und müssen somit als die stärksten unter den Basen R_2O_3 betrachtet werden.

Die Oxyde RO_2 verhalten sich, wo sie als Basen auftreten, als die schwächsten Basen.

Die Oxyde R_2O betrachtet Rose als zu den stärksten Basen gehörig, und er sucht darzuthun, wie die leichte Zerlegbarkeit derselben und die Stärke ihrer basischen Eigenschaften unabhängig von einander sind und nicht mit einander verwechselt

*) Berl. Acad. Ber. 1851, 284.

werden dürfen. Quecksilberoxydul wird aus den Auflösungen seiner neutralen Salze durch Wasser nicht gefällt. Kupferoxydul ist eine stärkere Base als Kupferoxyd, sofern aus der mit Chlornatrium versetzten Auflösung des Kupferchlorürs durch kohlensauren Baryt kein Oxydul gefällt wird, während aus den Auflösungen von Kupferoxyd dieses durch kohlensauren Baryt ausgeschieden wird.

Reduction durch Kohlenoxyd.

Stammer *) hat Versuche über die Reduction durch Kohlenoxydgas angestellt. Aus einem Gasometer, welcher Kohlenoxydgas (aus saurem oxalsaurem Kali und Schwefelsäure bereitet und mittelst Kalkmilch möglichst gereinigt) enthielt, wurde dieses durch einen Kugelapparat mit Kalilösung, dann durch Schwefelsäure, dann über trocknes Aetzkali in eine gläserne Kugelröhre geleitet, welche die zu untersuchende Substanz enthielt (bei der Salpetersäure war natürlich die Vorrichtung anders) und, wo es anging, über einer Berzelius'schen Lampe erhitzt wurde.

Säuren und Oxyde. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. wird weder in der Kälte, noch beim Sieden reducirt. Kupferoxyd wird bei ziemlich niederer Temperatur zu Metall reducirt. Zinnoxyd wird zuerst zu Oxydul, dann zu Metall reducirt. Bleioxyd wird so leicht wie Kupferoxyd reducirt. Zinkoxyd wird nicht reducirt, und wenn es Bleioxyd enthält, nur dieses letztere. Manganoxydoxydul wird leicht zu Oxydul reducirt. Eisenoxyd wird reducirt, zugleich aber wird Kohlenoxydgas zerlegt und Eisencarburet gebildet. 1,0212 Grm. Eisenoxyd, 0,7069 Eisen entsprechend, wurden durch Wasserstoffgas reducirt und etwa 8 Tage lang in einem Strom von Kohlenoxydgas stark geglüht; es wurden dabei 0,4965 Grm. Kohle aufgenommen und

*) Pogg. Ann. LXXXII, 136.

die Kugelröhre enthielt dann zwei Substanzen: die Wandungen waren mit einer zusammengesinterten eisengrauen Masse überzogen, welche 95,95 pC. Eisen enthielt; die innere Substanz war pulverförmig und sammetschwarz und enthielt 77,5 pC. Kohle.

Die *Schwefelverbindungen* des Kupfers, Eisens und Bleis werden nicht verändert. Die *Chlorverbindungen* von Silber, Blei, Kupfer und Ammonium gleichfalls nicht.

Salze. Schwefelsaures Kali wird zu Einfach-Schwefelkalium reducirt; bei saurem schwefelsaurem Kali wird die entweichende Schwefelsäure vollständig zu schwefliger Säure reducirt. Schwefelsaures Natron wird bei der Hitze einer Berzelius'schen Lampe nicht reducirt. Schwefelsaures Ammoniumoxyd wird zu schwefligsaurem. Schwefelsaure Magnesia wird nicht verändert. Schwefelsaurer Kalk und schwefelsaurer Baryt geben die Schwefelmetalle. Gebrannter Alaun zeigt keine andern Erscheinungen, als seine einzelnen Bestandtheile. Schwefelsaures Silberoxyd und schwefelsaures Kupferoxyd werden zu Metallen reducirt. Schwefelsaures Bleioxyd giebt Blei und Schwefelblei. Schwefelsaures Zinkoxyd giebt Zinkoxyd, schwefelsaures Eisenoxydul Eisen und Halbschwefeleisen ($Fe_2 S$), schwefelsaures Manganoxydul das Oxysulfuret ($MnO + MnS$). Selensaurer Baryt giebt Selen und kohlensauren Baryt. Salpetersaures Kali giebt kohlensaures Kali, welches freies Kali enthält; salpetersaurer Baryt zeigt dieselbe Veränderung. Die phosphorsauren Salze von Eisenoxyd, Bleioxyd und Kupferoxyd werden nicht verändert. Arsensaures Natron giebt metallisches Arsen, und das Natron vereinigt sich mit dem Glas der Kugel; antimonsaures Natron verhält sich ebenso. Kohlensaures Kali wird nicht verändert. Oxalsaures Kali giebt kohlensaures Salz, während viel Kohle abgeschieden wird und Kohlensäure weggeht. Chromsaures Kali giebt kohlensaures Kali und eine Verbindung von Chromoxyd und Kali. Chromsaures Bleioxyd giebt Blei und Chromoxyd.

Kohlensaure Doppelsalze.

H. Sainte-Claire Deville *) hat eine Reihe kohlensaurer Doppelsalze untersucht. Die Art der Darstellung war meistens die, die Lösung eines Salzes mittelst eines fein ausgezogenen Trichters langsam in ein grofses Gefäfs, unter Umschwenken des letztern, fliefsen zu lassen, welches kohlensaures Alkali enthält; das Umschwenken verhindert jede Entwicklung von Kohlensäure. Der sich abscheidende flockige Niederschlag wird bei mehrtägigem Verweilen in der Flüssigkeit zu einer Masse von Krystallen. Bei Anwendung von einfach-kohlensaurem Alkali erhält man nur nach sehr langer Zeit Krystalle, welche übrigens von den mittelst anderthalbfach-kohlensauren Alkalis bereiteten nicht merklich verschieden sind. Zur Darstellung des angewendeten anderthalbfach-kohlensauren Kalis oder Natrons liefs Deville concentrirte Lösungen des zweifach-kohlensauren Salzes mit einem Ueberschufs des letztern einige Zeit hindurch sieden. Die zweifach-kohlensauren Alkalien müssen in möglichst concentrirter Lösung angewendet werden. — Die gebildeten Krystalle werden durch Wasser zersetzt; sie werden von der anhängenden Flüssigkeit am besten so gereinigt, dafs man diese durch Fliefspapier oder unglasirtes Porcellan aufsaugen läfst. — Die Analyse führte Deville so aus, dafs er in einem eigenthümlichen Apparate die Doppelsalze durch Hitze zersetzte, wo die entweichende Kohlensäure und das Wasser sich bestimmen liefsen; der Rückstand von kohlensaurem Alkali und Oxyd wurde dann weiter zerlegt.

Kohlensaure Magnesia mit zweifach-kohlensaurem Kali, $2\,(MgO,\ CO_2) + KO,\ 2\,CO_2 + 9\,HO$. Diese schon von Berzelius erhaltene Verbindung stellte Deville in ganz

*) Ann. chim. phys. [3] XXXIII, 75.

gleicher Weise dar; aus einer Mischung von Chlormagnesium und überschüssigem zweifach-kohlensaurem Kali krystallisirt dieses Salz allmälig heraus. Deville erhielt es in Gruppen mikroscopischer Krystalle, die schiefe rhombische Prismen darstellten; die Zusammensetzung fand er, wie sie Berzelius bestimmt hatte:

	Aeq.	Berechnet	Gefunden
Wasser	9	31,5	31,6
Kohlensäure . . .	3	25,6	25,5
Magnesia	2	16,0	15,5
Einfach-kohlens. Kali	1	26,9	27,4
		100,0	100,0.

Dieses Salz verliert bei dem Erhitzen Wasser und Kohlensäure, und wird zu einer Masse, die bei geringerer Erhitzung schmilzt, aber bei stärkerer Hitze in dem Mafse, als die Kohlensäure von der Magnesia weggeht, fest wird.

Bei Anwendung von anderthalbfach-kohlensaurem Kali erhält man ein anderes Salz, indefs gemengt mit dem vorhergehenden. Um das erstere, *kohlensaures Magnesia-Kali* $MgO, CO_2 + KO, CO_2 + 4 HO$, rein zu erhalten, ist es besser, Magnesia alba während 12 bis 15 Stunden bei 60 bis 70° mit zweifach-kohlensaurem Kali zu digeriren; es bilden sich kleine gerade rhombische Prismen, deren schärfere Seitenkanten abgestumpft sind, und deren Zusammensetzung sich ergab:

	Aeq.	Berechnet	Gefunden		
Wasser	4	24,4	24,5	24,6	—
Kohlensäure	1	14,8	14,6	—	14,3
Magnesia	1	14,0	14,3	13,8	14,4
Einfach-kohlens. Kali	1	46,8	46,6	—	—
		100,0	100,0.		

Durch kaltes Wasser wird dieses Salz rasch zersetzt; bei dem Erhitzen verhält es sich wie das vorhergehende.

Aus einer Mischung eines Magnesiasalzes mit zweifach-kohlensaurem Natron erhielt Deville, Berzelius' Angabe widersprechend, kein Doppelsalz, sondern es krystallisirte daraus gewässerte einfach-kohlensaure Magnesia MgO, CO_2 + 3 HO (38,6 Wasser, 31,1 Kohlensäure und 30,1 Magnesia wurden darin gefunden). Aber bei dem Digeriren von Magnesia alba mit zweifach-kohlensaurem Natron bei 60 bis 70° wird die erstere zu mikroscopischen Krystallen von *kohlensaurem Magnesia-Natron* MgO, CO_2 + NaO, CO_2.

	Aeq.	Berechnet	Gefunden	
Wasser	—	—	0,8	0,4
Kohlensäure	1	23,0	22,9	23,1
Magnesia	1	21,6	21,3	21,2
Einfach-kohlens. Natron	1	55,4	55,0	55,3
		100,0	100,0	100,0.

Bei dem Erhitzen verlieren diese Krystalle Kohlensäure mit Spuren von Wasser, ohne zu schmelzen.

Eine Verbindung von *kohlensaurem Kobaltoxydul mit zweifach-kohlensaurem Kali* bildet sich nach dem im Eingang dieses Aufsatzes angegebenen Verfahren aus salpetersaurem Kobaltoxydul und zweifach-kohlensaurem Kali in hell-rosenrothen Dendriten, deren einzelne Krystalle selbst unter dem Mikroscop schwer zu erkennen sind. Die Zusammensetzung ist (vergl. S. 238) 2 (CoO, CO_2) + KO, 2 CO_2 + 9 HO :

	Aeq.	Berechnet	Gefunden	
Wasser	9	27,8	27,3	27,9
Kohlensäure	3	22,7	22,9	22,3
Kobaltoxydul	2	25,8	26,1	25,3
Einfach-kohlens. Kali .	1	23,7	23,7	24,5
		100,0	100,0	100,0.

Durch Wasser wird dieses Salz rasch zersetzt.

Wird bei demselben Verfahren statt des zweifach-kohlensauren Kalis anderthalbfach-saures (oder auch einfach-saures,

wo aber die Verbindung sich weniger leicht bildet) angewendet, so bilden sich deutliche Krystalle von ***kohlensaurem Kobaltoxydul-Kali*** $CoO, CO_2 + KO, CO_2 + 4 HO$:

	Aeq.	Berechnet	Gefunden	
Wasser	4	21,8	21,9	21,8
Kohlensäure	1	13,4	13,6	13,5
Kobaltoxydul	1	22,8	22,7	22,5
Einfach-kohlens. Kali	1	42,0	41,8	42,2
		100,0	100,0	100,0.

Bei der Anwendung von anderthalbfach-kohlensaurem Natron nach demselben Verfahren bilden sich Krystalle von ***kohlensaurem Kobaltoxydul-Natron***. Die Flüssigkeit ist im Moment der Mischung dunkel violettroth, entfärbt sich aber bei der Ausscheidung des Doppelsalzes. Die entstehenden Krystalle sind zweierlei Art und gemengt. Die einen, *a*, sind kleine schiefrhombische Prismen mit Zuschärfungen an den Enden; sie sind $CoO, CO_2 + NaO, CO_2 + 4 HO$. Die andern, *b*, sind dunkler roth und anscheinend rhomboëdrisch, einem Würfel ähnlich; sie unterscheiden sich von den vorhergehenden durch den Wassergehalt und sind $CoO, CO_2 + NaO, CO_2 + 10 HO$. Beide Salze werden durch Wasser leicht zersetzt.

	Krystalle a			*Krystalle b*		
	Aeq.	ber.	gef.	Aeq.	ber.	gef.
Wasser	4	24,0	24,3	10	44,4	43,4
Kohlensäure	1	14,7	14,5	1	10,9	11,2
Kobaltoxydul	1	25,3	25,3	1	18,5	17,7
Einf.-kohlens. Natron	1	36,0	35,9	1	26,2	27,7
		100,0	100,0		100,0	100,0.

Das durch Fällung erhaltene kohlensaure Kobaltoxydul wird bei längerem Zusammenstehen mit zweifach-kohlensaurem Natron dichter und hellrosenroth, ohne aufzuhören amorph zu seyn. Es wird so zu einfach-kohlensaurem Kobaltoxydul. Dieselbe

Veränderung erleidet es durch langes Zusammenstehen mit zweifach-kohlensaurem Ammoniak. Letztere Flüssigkeit färbt sich zuerst stark, und scheidet dann ein kohlensaures Doppelsalz in Blättchen ab, welches nach und nach in einfach-kohlensaures Kobaltoxydul übergeht. Die Flüssigkeit ist nach diesen Umsetzungen, wiewohl diese in verschlossenem Gefäfse vor sich gehen, farblos. Das auf erstere Art erhaltene einfach-kohlensaure Kobaltoxydul hält hartnäckig etwas Natron zurück, das auf letztere Art bereitete etwas Ammoniak; abgesehen von letzterem ergab sich die Zusammensetzung 3 $(CoO, CO_2) + 2 HO$:

	Aeq.	Berechnet	Gefunden
Wasser	2	9,2	9,3
Kohlensäure	3	33,6	33,1
Kobaltoxydul	3	57,2	57,6
		100,0	100,0.

Die Nickelverbindungen wurden den Kobaltverbindungen ganz entsprechend dargestellt und haben dieselbe Zusammensetzung; nur das Salz $NiO, CO_2 + NaO, CO_2 + 4 HO$ liefs sich nicht erhalten. Die Verbindung von *kohlensaurem Nickeloxydul mit zweifach-kohlensaurem Kali*, $2 (NiO, CO_2) + KO, 2 CO_2 + 9 HO$ bildet hellgrüne Krystalle, anscheinend schief-rhombische Prismen (vergl. S. 239).

	Aeq.	Berechnet	Gefunden	
Wasser	9	27,8	27,9	27,8
Kohlensäure . . .	3	22,7	22,7	22,4
Nickeloxydul . . .	2	25,8	25,4	25,5
Einfach-kohlens. Kali	1	23,7	24,0	24,3
		100,0	100,0	100,0.

Kohlensaures Nickeloxydul-Kali, $NiO, CO_2 + KO, CO_2 + 4 HO$, krystallisirt in apfelgrünen glänzenden mikroscopischen Nadeln.

	Aeq.	Berechnet	Gefunden	
Wasser	4	21,9	22,1	22,7
Kohlensäure . . .	1	13,3	13,2	13,2
Nickeloxydul . . .	1	23,0	22,7	22,2
Einfach-kohlens. Kali	1	41,8	42,0	41,9
		100,0	100,0	100,0.

Kohlensaures Nickeloxydul-Natron krystallisirte immer nur mit der Zusammensetzung $NiO, CO_2 + NaO, CO_2 + 10\ HO$ in kleinen Krystallen, die Würfeln oder Rhomboëdern von nahe 90° Kantenwinkel ähnlich waren.

	Aeq.	Berechnet	Gefunden	
Wasser	10	44,4	43,9	44,8
Kohlensäure . . .	1	10,9	10,7	—
Nickeloxydul . . .	1	18,5	18,9	—
Einfach-kohlens. Natron	1	26,2	26,5	—
		100,0	100,0.	

Das durch Fällung erhaltene kohlensaure Nickeloxydul scheint durch anhaltende Einwirkung von zweifach-kohlensaurem Natron bei 60 bis 70° nicht verändert zu werden.

Zinkverbindungen. Chlorzink bildet bei Behandlung mit kohlensauren Alkalien nach dem im Eingang dieses Aufsatzes angegebenen Verfahren Verbindungen von weniger einfacher Zusammensetzung. Bei Anwendung von anderthalbfach-kohlensaurem Kali wurden nach längerer Zeit farblose glänzende Krystalle erhalten, für deren Zusammensetzung Deville die Formel $3\ (2\ ZnO, CO_2) + 4\ (KO, 2\ CO_2) + 8\ HO$ aufstellt.

	Aeq.	Berechnet	Gefunden	
Wasser	8	9,6	9,2	9,3
Kohlensäure . . .	7	20,7	21,1	20,8
Zinkoxyd	6	32,6	31,7	32,4
Einfach-kohlens. Kali	4	37,1	38,0	37,5
		100,0	100,0	100,0.

Bei Anwendung von anderthalbfach-kohlensaurem Natron bildeten sich glänzende kleine Krystalle, anscheinend Tetraëder und Octaëder, einer Verbindung, welche Deville für identisch mit dem von Wöhler *) beobachteten kohlensauren Zinkoxyd-Natron hält; er stellt dafür die Formel 8 (ZnO, CO_2) + 3(NaO, CO_2) + 8 HO auf.

	Aeq.	Berechnet	Gefunden	
Wasser	8	9,9	10,3	10,5
Kohlensäure . . .	8	24,1	24,0	24,2
Zinkoxyd	8	44,3	44,4	44,2
Einfach-kohlens. Natron	3	21,7	21,3	21,1
		100,0	100,0	100,0.

Diese Zinkverbindungen werden durch Wasser weniger leicht zersetzt, als die andern kohlensauren Doppelsalze.

Kupferverbindungen. — Wird nach demselben Verfahren salpetersaures Kupferoxyd zu zweifach-kohlensaurem Kali gesetzt, so bildet sich eine intensiv blaue Flüssigkeit, aus welcher sich nach einigen Stunden eine seidenartige Substanz absetzt, deren Zusammensetzung Deville durch die Formel 5 CuO, 4 CO_2 + KO, CO_2 + 10 HO ausdrückt.

	Aeq.	Berechnet	Gefunden	
Wasser	10	20,2	19,4	19,6
Kohlensäure . . .	4	19,8	20,6	19,9
Kupferoxyd . . .	5	44,5	44,2	44,6
Einfach-kohlens. Kali	1	15,5	15,8	15,9
		100,0	100,0	100,0.

In dem durch natronhaltiges kohlensaures Kali aus saurer salpetersaurer Kupferoxydlösung (so dafs etwas zweifach-kohlensaures Alkali entsteht) gefällten Niederschlag bilden sich bei längerer Berührung mit der Flüssigkeit einzelne Krystalle von *kohlensaurem Kupferoxyd-Natron.* Diese bilden sich auch bei

*) Pogg. Ann. XXVIII, 616.

Behandlung des durch Fällung erhaltenen zweifach-basischen kohlensauren Kupferoxyds mit einer Lösung von zweifach-kohlensaurem Natron bei 40 bis 50°, während durch Behandlung mit zweifach-kohlensaurem Kali unter denselben Umständen zwar Färbung der Flüssigkeit durch Lösung von etwas Kupfer, aber keine Bildung eines Doppelsalzes eintritt. Das kohlensaure Kupferoxyd-Natron krystallisirt in graden rhombischen Prismen von 123° 14′, deren Enden vierflächig so zugespitzt sind, dafs die Zuspitzungsflächen auf den Prismakanten aufsitzen; die Zusammensetzung der Krystalle ist $CuO, CO_2 + NaO, CO_2 + 3 HO$.

	Aeq.	Berechnet	Gefunden	
Wasser	3	19,1	20,1	19,1
Kohlensäure . . .	1	15,5	15,2	15,4
Kupferoxyd . . .	1	28,0	27,4	28,8
Einfach-kohlens. Natron	1	37,4	37,3	36,7
		100,0	100,0	100,0.

Bei Einwirkung von einfach-kohlensaurem Natron auf zweifach-basisches kohlensaures Kupferoxyd wird nach Deville ein Theil von diesem zu einem braunen Pulver von der Zusammensetzung $8 CuO, CO_2 + 5 HO$ (wie diese Verbindung isolirt wird, ist nicht angegeben).

	Aeq.	Berechnet	Gefunden
Wasser	5	11,8	12,2
Kohlensäure	1	5,7	5,8
Kupferoxyd	8	82,5	82,0
		100,0	100,0.

Mit Eisenoxydul, Cadmiumoxyd, Bleioxyd und Silberoxyd konnte Deville keine derartigen kohlensauren Doppelsalze hervorbringen.

Ausgegeben den 20. Februar 1852.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXX. Bandes drittes Heft.

Ueber einige Verbindungen der Kohlensäure mit Kupferoxyd.

H. Struve *) hat den bis jetzt bekannten Verbindungen von Kohlensäure und Kupferoxyd zwei neue hinzugefügt. Die eine, 3 (CuO, CO_2 + CuO, HO) + HO, wird aus dem Salz CuO, CO_2 + CuO, HO + HO erhalten, welche Zusammensetzung nach Brunner dem Niederschlag aus einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd durch kohlensaures Kali oder Natron zukommt, wenn derselbe rasch gesammelt und an der Luft getrocknet wird; man trägt diesen Niederschlag noch feucht in eine heifse, nicht concentrirte Lösung von einfach- oder zweifach-kohlensaurem Kali oder Natron, oder fällt schwefelsaures Kupferoxyd mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Alkali und läfst stehen, und erhält dann ein grünes, grobkörniges, schweres Pulver, welches an der Luft getrocknet die Zusammensetzung ergab :

	Aeq.	Berechnet	Gefunden
Kupferoxyd	6	70,03	70,23
Kohlensäure	3	19,39	19,14
Wasser	4	10,58	10,63
		100,00	100,00.

*) Aus den Verhandl. der mineralog. Gesellschaft zu St. Petersburg, Jahrg. 1850—1851, S. 100 in Pharm. Centralblatt 1851, 806.

Bei 100° verliert diefs Salz 1 Aeq. Wasser und es bleibt dann eine Verbindung von der Formel des Malachits.

Wird das Brunner'sche Salz $CuO, CO_2 + CuO, HO + HO$ in eine sehr concentrirte Lösung von zweifach-kohlensaurem Natron eingetragen und erwärmt, so löst es sich ganz oder theilweise, und aus der blauen Lösung krystallisirt beim Erkalten das Doppelsalz $CuO, CO_2 + NaO, CO_2 + 3\,HO$. Struve fand somit für dieses Doppelsalz dieselbe Formel wie Deville (S. 252); Kühn *) erwähnte früher eines krystallisirten Doppelsalzes von der Formel $CuO, CO_2 + NaO, CO_2 + 5\,HO$. Die Zusammensetzung ist nach Struve:

	Aeq.	Berechnet	Gefunden
Kohlens. Natron	1	37,38	38,46
Kupferoxyd	1	28,04	27,45
Kohlensäure	1	15,53	34,39
Wasser	3	19,05	
		100,00	100,30.

Wird dieses Natron-Doppelsalz mit Wasser übergossen, so tritt bei gewöhnlicher Temperatur ein Entweichen von Kohlensäure ein, die Krystalle verlieren ihren Glanz, und die blaue Farbe geht, ohne dafs die Form der Krystalle sich verändert, in Grün über. Nach etwa acht Tagen hat das Wasser das kohlensaure Natron aufgenommen, und es bleibt ein neues kohlensaures Salz zurück, $2\,(CuO, CO_2) + 3\,(CuO, HO) + 3\,HO$.

	Aeq.	Berechnet	Gefunden
Kupferoxyd	5	66,96	66,88
Kohlensäure	2	14,83	—
Wasser	6	18,21	18,41
		100,00.	

100 Theile des Natrondoppelsalzes gaben 42,11 und 41,49 Theile dieses kohlensauren Salzes, entsprechend der Gleichung $5\,(CuO, CO_2 + NaO, CO_2 + 3\,HO) = 5\,CuO + 2\,CO_2 + 6\,HO + 5\,(NaO, CO_2) + 3\,CO_2 + 9\,HO$.

*) Diese Annalen LXXIII, 84.

Bei einem Versuche, wo ein mit Blase verschlossener und mit einer Lösung von zweifach-kohlensaurem Natron gefüllter Cylinder in eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd tauchte, setzte sich aufsen an der Blase das Salz 3 (CuO, CO_2 + CuO, HO) + HO an, innen das Natrondoppelsalz.

Ueber die schwefligsauren Verbindungen des Kupfers.

Rogojski*) hat Versuche über diese Verbindungen angestellt, welche schon der Gegenstand früherer Untersuchungen von Chevreul**), Muspratt***), Böttinger†), Rammelsberg††) und Döpping†††) waren.

Schwefligsaures Kupferoxydul-Ammoniak. — Bei Zusatz von schwefelsaurem Kupferoxyd zu schwefligsaurem Ammoniak bildet sich ein braungelber Niederschlag, der sich sogleich wieder auflöst, und bei weiterem Zusatz von schwefelsaurem Kupferoxyd scheidet sich, namentlich wenn die Flüssigkeit etwas heifs ist, eine grofse Menge farbloser oder gelblicher Blättchen aus; bei Anwendung concentrirterer Lösungen bildet sich ein hellgelber körniger Niederschlag. Dieselbe Verbindung erhält man leicht, indem man schwefelsaures Kupferoxyd durch überschüssiges schwefligsaures Ammoniak zersetzt und in die braune Flüssigkeit schwefligsaures Gas einleitet; unter Entfärbung der Flüssigkeit schlägt sich jene Verbindung allmälig nieder. Oder man löst das unten zu besprechende schwefligsaure Kupferoxyd-

*) Laurent und Gerhardt's Compt. rend. 1851, 156.

**) Ann. chim. [1] LXXXIII, 181.

***) Diese Annalen L, 284.

†) Daselbst LI, 410.

††) Pogg. Ann. LXVII, 397.

†††) Vergl. diese Annalen LXXIX, 127.

Bildung von amorphem Schwefel ohne vorhergehende Schmelzung.

Der Schwefel wird amorph, weich und elastisch, wenn er über 160° erhitzt rasch in Wasser abgekühlt wird. E. Münster *) fand, dafs amorpher Schwefel auch ohne vorhergehende Schmelzung dargestellt werden kann. Leitet man Schwefelwasserstoff in eine Flüssigkeit, welche salpetrige Säure enthält, z. B. in rauchende Salpetersäure, so wird Schwefel ausgeschieden, welcher weich ist und sich kneten läfst; er ist ziemlich elastisch und mehr röthlichgelb, als der Stangenschwefel. Die Weichheit und Elasticität zeigte er etwas noch nach acht Tagen; nach vierzehn Tagen war er von gewöhnlichem Stangenschwefel nicht mehr zu unterscheiden.

Ueber Gregory's Schwefelstickstoff und den in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schwefel.

Bei langsamem Zusatz von Chlorschwefel zu wässerigem Ammoniak bildet sich ein rother Niederschlag, welcher bald gelb wird; diese gelbe Substanz betrachtete Gregory **) als eine Verbindung von Schwefel und Stickstoff, etwa in dem Verhältnifs S_{12} N. Soubeiran ***) betrachtete diese Substanz als wesentlich aus Schwefel bestehend. Fordos und Gélis †) haben sie aufs Neue untersucht und Folgendes gefunden. Nach Gregory's Verfahren erhielten sie einen gelben Körper, welcher

*) Aus Nyt Magazin for Naturvidenskaberne, VI, 120 in Krönig's Journal für Physik des Auslandes I, 186.

**) J. pharm. XXI, 315 und XXII, 301.

***) Diese Annalen XXVIII, 70.

†) Ann. chim. phys. [3] XXXII, 385.

alle die von diesem Chemiker angegebenen Eigenschaften besafs und namentlich die, mit einer sehr verdünnten Lösung von Kali in Weingeist eine amethystfarbige Flüssigkeit zu geben, welche Farbe indefs wieder bald verschwindet. Da dieselbe Eigenschaft auch einem Gemenge von Schwefelstickstoff NS_2 mit Schwefel zukommt, vermutheten Fordos und Gélis, die Gregory'sche Substanz sey ein solches Gemenge, und behandelten sie defshalb mit Schwefelkohlenstoff. Dieser löste den gröfsten Theil jener Substanz auf, und die Flüssigkeit hinterliefs beim Erkalten rhombische Pyramiden von Schwefel nebst einer kleinen Menge des gewöhnlichen Schwefelstickstoffs, manchmal auch Spuren eines in Schwefelkohlenstoff nur schwierig löslichen gelben Körpers, welcher als eine Verbindung von Chlorschwefel und Schwefelstickstoff erkannt wurde ($ClS, 3\,NS_2$; vergl. den folgenden Aufsatz). Was im Schwefelkohlenstoff vollkommen unlöslich zurückblieb, erwies sich als reiner Schwefel. Ch. Deville *) hatte schon gefunden, dafs rasch erkalteter Schwefel sich nur theilweise in Schwefelkohlenstoff löst, und Schrötter **) beobachtet, dafs amorpher Schwefel (durch langes Erhitzen auf 360° und rasches Erkalten dargestellt) in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist. Fordos und Gélis fanden, dafs die in Schwefelkohlenstoff unlösliche Modification des Schwefels häufig ohne Mitwirkung erhöhter Wärme entsteht; sie findet sich in dem Niederschlag, der sich bei Einwirkung von Salzsäure auf Lösungen unterschwefligsaurer Salze bildet, und auch in dem durch Einwirkung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Wasser gebildeten Niederschlag. Der aus Verbindungen von mehreren Aequivalenten Schwefel mit 1 Aequivalent Alkalimetall durch Säuren abgeschiedene Schwefel enthält hingegen nur Spuren von dieser Modification; der natürliche

---

*) Compt. rend. XXVI, 117.

**) Wiener Acad. Ber. 1848, II, 200.

krystallisirte Schwefel und der aus Schwefelquellen und unter ähnlichen Umständen bei langsamer Zersetzung von Schwefelwasserstoff abgeschiedene ist vollständig in Schwefelkohlenstoff löslich. Die in Schwefelkohlenstoff unlösliche Modification kann lange mit Wasser gekocht werden, ohne diese Eigenthümlichkeit zu verlieren; zusammen mit einem Stück gewöhnlichen Schwefels auf etwa 110° erhitzt, bleibt sie länger fest, als der letztere, schmilzt aber bei längerer Einwirkung einer Hitze von 110 bis 120° und ist dann nach dem Erkalten in Schwefelkohlenstoff löslich, wie gewöhnlicher Schwefel.

Ueber den Schwefelstickstoff und die Einwirkung des Ammoniaks auf Chlorschwefel.

Fordos und Gélis *) haben über diesen Gegenstand ausgedehnte Untersuchungen veröffentlicht. Was die Darstellung und die Eigenschaften des Schwefelstickstoffs betrifft, welcher nach ihren Versuchen die Zusammensetzung NS_2 hat, so sind die Resultate nach einer früheren Mittheilung der genannten Chemiker schon in diesen Annalen **) enthalten. Es ist in dieser Beziehung nur nachzutragen, dafs Fordos und Gélis an der Stelle der älteren (Soubeiran'schen) Methode, zur Darstellung des Schwefelstickstoffs Ammoniakgas auf Schwefelchlorid S Cl geradezu einwirken zu lassen, ein anderes Verfahren als vortheilhafter erkannten. Diefs besteht darin, das Schwefelchlorid erst in seinem acht- bis zehnfachen Volum Schwefelkohlenstoff zu lösen, und das Ammoniakgas in diese Lösung einzuleiten. Bei dem ersten Zutritt dieses Gases bilden sich

*) Ann. chim. phys. [3] XXXII, 389.

**) Diese Annalen LXXVIII, 71.

reichliche wenig gefärbte Flocken von Chlorammonium, und die röthliche Farbe der Flüssigkeit wird merklich dunkler; letzteres beruht auf der Bildung einer cochenillerothen Verbindung, die sich bald abscheidet, aber theilweise in der Flüssigkeit löslich ist. Bei fortgesetztem Einleiten von Ammoniakgas wird die rothe Verbindung wieder zersetzt, und an ihrer Stelle bildet sich ein braunes Pulver, das durch andauernde Einwirkung von Ammoniakgas wiederum zersetzt wird. Sobald das braune Pulver vollständig verschwunden ist, die in der Flüssigkeit schwimmenden Flocken wenig gefärbt sind und die Flüssigkeit selbst schön orangegelb gefärbt erscheint, unterbricht man die Einwirkung, da das jetzt gebildete und in Schwefelkohlenstoff gelöste Product durch längeres Einwirken von Ammoniakgas auch wieder zersetzt würde. Man filtrirt, und das Filtrat enthält nur Schwefel und Schwefelstickstoff, welcher letztere als schwerer löslich zuerst auskrystallisirt. Um allen Schwefelstickstoff zu erhalten, mufs man das auf dem Filter Gebliebene wiederholt mit siedendem Schwefelkohlenstoff behandeln, wo dann zuletzt, wenn die Operation gut geleitet war, nur Chlorammonium zurückbleibt. Der reine Schwefelstickstoff besitzt nicht die von Soubeiran ihm zugeschriebene Eigenschaft, eine verdünnte alkoholische Kalilösung amethystroth zu färben; aber er giebt diese übrigens rasch vorübergehende Färbung, wenn ihm Schwefel beigemengt ist, oder bei Behandlung mit Alkohol, welcher etwas alkalisches Schwefelmetall gelöst enthält.

Einwirkung der Verbindungen von Chlor und Schwefel auf den Schwefelstickstoff. — Der Schwefelstickstoff vereinigt sich direct mit den zwei Verbindungen von Chlor und Schwefel, SCl und S_2Cl, und kann mit jeder derselben sich in mehreren bestimmten Verhältnissen vereinigen. Bei directem Zusammenbringen von Chlorschwefel mit Schwefelstickstoff erhält man indefs nicht leicht eine dieser Verbindungen rein; es ist besser, den Chlorschwefel auf eine Lösung von Schwefelstickstoff in

Schwefelkohlenstoff einwirken zu lassen. Bei Einwirkung von Schwefelchlorid (S Cl), welches in schwachem Ueberschufs vorhanden ist, nimmt die Flüssigkeit eine dunklere Färbung an, und nach einiger Zeit setzt sich ein körniger oder aus kleinen Krystallen bestehender goldgelber Niederschlag (*A*) ab. Wird der vorhergehenden Mischung eine etwas gröfsere Menge der Lösung von Schwefelstickstoff zugesetzt, so verschwindet die zuerst gebildete Verbindung, und reichliche cochenillerothe Flocken (*B*) entstehen in der Flüssigkeit. Ist der Schwefelstickstoff in noch gröfserem Ueberschufs zugegen, so lösen sich die cochenillerothen Flocken wiederum auf, und es bildet sich ein gelbes Pulver (*C*). Diese Verbindungen (Chlorosulfates de sulfure d'azote) ergaben bei der näheren Untersuchung Folgendes.

Die Verbindung *A* zersetzt sich an der Luft unter Ausstofsung von Chlorschwefeldämpfen. Fordos und Gélis erhielten sie rein, indem sie die gelben Krystalle *A* auf einem Filter sammelten, den anhängenden Schwefelkohlenstoff durch einen Strom trockner Luft rasch entfernten, und die Masse dann in einer Glasröhre vorsichtiger Sublimation unterwarfen; es blieb ein Rückstand, welchen sie als ein Gemenge der Verbindungen *B* und *C* betrachten, und die Verbindung *A* sublimirte zu schön orangegelben Nadeln von der Zusammensetzung $Cl S, N S_2$.

	berechnet	gefunden
Schwefel	49,26	49,72
Stickstoff	14,37	15,39
Chlor	36,37	36,13
	100,00	101,24.

Die cochenillerothe Verbindung *B* zersetzt sich gleichfalls an der Luft, bei längerem Erwärmen auf 100° wird sie zu der Verbindung *C*. Ihre Zusammensetzung wurde nicht direct bestimmt, aber weil ihre Bildung zwischen der der Verbindungen *A* und *C* liegt, legen ihr Fordos und Gélis die Formel $Cl S, 2 N S_2$ bei.

Die Verbindung *C*, durch Zersetzung der Verbindung *B* oder auf die zuerst angegebene Art dargestellt, ist schön gelb und verändert sich nicht an der Luft. Sie löst sich wenig in Schwefelkohlenstoff; die Lösung hinterläfst bei dem Verdampfen einen gelben harzartigen Rückstand. Durch reines Wasser wird sie langsam, durch solches, welches schwach mit Ammoniak versetzt ist, sogleich unter Bildung einer blauen Substanz zersetzt. Mit einer alkoholischen Kalilösung giebt diese Verbindung eine schöne aber vorübergehende amethystrothe Färbung. Die Analyse dieser Verbindung *C* führte zu der Formel $ClS, 3NS_2$.

	berechnet	gefunden
Schwefel	59,12	57,15
Stickstoff	22,16	21,92
Chlor	18,72	18,06
	100,00	97,13.

Ein Gemenge dieser Verbindung mit Chlorammonium wurde früher unter dem Namen Chlorosulfate sulfo-azotique beschrieben.

Das Schwefelchlorür (S_2Cl) scheint mit Schwefelstickstoff drei den vorhergehenden analoge Verbindungen zu bilden; die zwei Endglieder dieser Reihe sind gleichfalls, jedoch weniger rein gelb; die mittlere (der cochenillerothen Verbindung correspondirende) Verbindung ist chocoladebraun.

Einwirkung des Ammoniaks auf Chlorschwefel. — Um die Theorie der Bildung des Schwefelstickstoffs festzustellen, haben Fordos und Gélis die Einwirkung des Ammoniaks auf Chlorschwefel genauer untersucht. Der Apparat, dessen sie sich hierzu bedienten, war eine Vereinfachung des von Soubeiran*) dafür angegebenen. In der Mitte eines Glasgefäfses von etwa 15 Liter Inhalt befand sich eine kleine Glasschale, welche den Chlorschwefel enthielt; das Gefäfs konnte durch eine bis auf den Boden desselben reichende Röhre mit trocknem Ammoniakgas

*) Diese Annalen XXVIII, 59.

gefüllt, und mittelst einer Glasplatte verschlossen werden. — Früher hatte man nach den Untersuchungen von Martens und Soubeiran geglaubt, es entstehe bei Einwirkung von Ammoniak auf Chlorschwefel, wofern eine beträchtlichere Temperaturerhöhung vermieden werde, einfach eine Verbindung aus beiden Substanzen, und zwar bei Anwendung des Chlorschwefels S Cl je nach der Menge Ammoniak, welche man dem ersteren Körper zuführe, zuerst eine Verbindung $SCl + NH_3$, dann eine Verbindung $SCl + 2\,NH_3$, aus welcher letzteren kaltes Wasser Schwefelstickstoff abscheide. Nach Fordos und Gélis entstehen indefs bei der Einwirkung von Ammoniak auf Chlorschwefel S Cl keineswegs so einfache Verbindungen, sondern es bilden sich gleich im Anfang der Einwirkung Gemenge, welche die oben besprochenen Verbindungen von Chlorschwefel mit Schwefelstickstoff enthalten; die ersten Resultate dieser Einwirkung lassen sich nach ihnen darstellen durch die Gleichungen :

$$5\,ClS + 4\,NH_3 = ClS, NS_2 + ClS_2 + 3\,NH_4Cl$$

$$9\,ClS + 8\,NH_3 = ClS, 2\,NS_2 + 2\,ClS_2 + 6\,NH_4Cl.$$

Bei weiterer sehr langsamer Einwirkung von Ammoniak entsteht der citrongelbe Körper, welcher als $ClS, 2\,NH_3$ betrachtet und als Chlorure de soufre biammoniacal bezeichnet wurde. Fordos und Gélis erkannten ihn als ein Gemenge verschiedener Substanzen, zu deren Trennung sich Schwefelkohlenstoff am besten eignet. Bei Behandlung mit kleinen Mengen kalten Schwefelkohlenstoffs wird Schwefel entzogen, mit wenig Schwefelstickstoff; siedender Schwefelkohlenstoff entzieht dann Schwefelstickstoff, und ein hauptsächlich aus Chlorammonium bestehender Rückstand bleibt. Wäre bei der Darstellung des citrongelben Körpers jede Temperaturerhöhung und Zersetzung durch Feuchtigkeit zu vermeiden, so würden Schwefel (und zwar in Schwefelkohlenstoff löslicher), Schwefelstickstoff und Chlorammonium die einzigen Bestandtheile dieses Gemenges seyn. Die genannten Umstände lassen aber noch andere Sub-

stanzen sich bilden. Der Rückstand löst sich nicht vollständig in Wasser; es bleibt Schwefel in der durch Schwefelkohlenstoff unlöslichen Modification (vergl. S. 259) und in der Lösung ist neben Chlorammonium auch viel Schwefel gelöst enthalten, nach Fordos und Gélis' Vermuthung in Form der leicht zersetzbaren Verbindung NH_3, 2 SO_2, welche H. Rose untersucht hat. Abgesehen von diesen secundären Zersetzungsproducten lasse sich das Endresultat der Einwirkung von Ammoniak auf Chlorschwefel durch die Gleichung darstellen :

$$3\,SCl + 4\,NH_3 = NS_2 + S + 3\,NH_4\,Cl.$$

Bei Anwendung von Chlorschwefel S_2 Cl sey das Endresultat dasselbe, nur werde mehr Schwefel erhalten.

Ueber die Allotropie des Selens.

Berzelius hatte beobachtet, dafs das Selen, je nachdem es nach dem Schmelzen rasch oder langsam erkaltete, verschiedene äufsere Eigenschaften hat, langsam erkaltet eine körnige Oberfläche und körnigen Bruch, schnell erkaltet eine spiegelnde Oberfläche und muschligen, glasartigen Bruch. Hittorf *) beobachtete, dafs das langsam erkaltete, körnige Selen erst bei 217°, und zwar ohne vorher zu erweichen, aus dem festen Zustand in den flüssigen übergeht. Bei gewöhnlichem Erkalten bleibt die Masse lange flüssig, durchläuft alle Grade der Weichheit und erhärtet allmälig unterhalb 50° als amorphes Selen; bei diesem Erkalten zeigt ein eingetauchtes Thermometer nirgends einen Stillstand, die latente Schmelzwärme des Selens wird unter diesen Umständen nicht abgegeben. Amorphes Selen bleibt bei gewöhnlicher Temperatur in diesem Zustand; auf 80

*) Pogg. Ann. LXXXIV, 214.

bis 217° erwärmt, geht es unter Wärmeentwicklung in den krystallinischen Zustand über. Am schnellsten ist diefs der Fall, wenn die Temperatur 125 bis 180° beträgt. Als etwa 20 Grm. amorphes Selen, in welche ein Thermometer eingeschmolzen war, in einem Oelbad über 125° erwärmt wurden, stieg das Thermometer rasch um 40 bis 50° höher, als die Temperatur des Oels war, und fiel dann wieder auf letztere. Ist das Selen von einem schlechtern Wärmeleiter als Oel umgeben, so ist das Freiwerden von Wärme bei dem Uebergang aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand noch auffallender. Wird amorphes Selen mit einem eingeschmolzenen Thermometer in einem Luftbad auf 125 bis 130° erhitzt, so steigt das Thermometer rasch auf 210 bis 215°. Bei niedrigern Temperaturen findet der Uebergang in die amorphe Modification langsamer statt; unter sonst gleichen Umständen findet er schneller statt bei gepulvertem als bei compactem amorphem Selen. Oberhalb 180° verlangsamt sich die Umwandlung. Das rothe Selen, welches aus der selenigen Säure durch schweflige Säure, Zinnchlorür, Zink oder Eisen gefällt wird, welches aus Selenwasserstoffwasser sich an der Luft absetzt oder aus der Lösung in concentrirter Schwefelsäure durch Wasser gefällt wird, ist amorphes Selen; Hittorf überzeugte sich, dafs auch bei dem Erwärmen von diesem auf etwa 80° ein beträchtliches Freiwerden von Wärme, das Zeichen des Uebergangs aus dem amorphen Zustand in den krystallinischen, stattfindet. Aus Lösungen von Selenkalium oder Selenammonium setzt sich an der Luft hingegen krystallinisches Selen ab; Hittorf bestimmte das specifische Gewicht solcher Krusten aus mikroscopischen Krystallen zu 4,808 bei 15°.

Das amorphe Selen ist ein Nichtleiter der Electricität. Das körnige leitet die Electricität weit besser, und sein Leitungsvermögen nimmt bei steigender Temperatur rasch zu.

Darstellung von Stickgas und Chlorgas.

Zur gleichzeitigen Darstellung von Stickgas und Chlorgas empfiehlt Maumené *), salpetersaures Ammoniak und Salmiak gelind zu erhitzen.

$$2\ (NH_4\ O,\ NO_5) + NH_4\ Cl = 5\ N + Cl + 12\ HO.$$

Bei dem Erwärmen bis zum Schmelzen des salpetersauren Salzes findet sogleich die Einwirkung statt; die Wärmequelle kann dann weggenommen werden und die weitere Zersetzung geht von selbst vor sich. Bei gröfseren Mengen Substanz kann Explosion stattfinden, und die Mischung der beiden Salze bläht sich zuletzt stark auf; beiden Uebelständen entgeht man durch Vermeidung gröfserer Mengen und durch Mischen mit Sand. 75 Gramm trocknes salpetersaures Ammoniak und 25 Gramm trockner Salmiak, mit 400 Grm. Sand gemengt, entwickeln bei dem Erwärmen ruhig 26 Liter Stickgas und 5 Liter Chlor.

Donarium, ein neues Metall.

Bergemann **) hat ein neues Metall entdeckt, in einem von Krantz ***) als *Orangit* benannten Mineral aus dem Zirkonsyenit von Brevig in Norwegen. Dieses Mineral ist gelblichroth, sein Pulver hell-orangefarben; das spec. Gew. ist 5,34 bis 5,40, die Härte steht zwischen der des Flufsspaths und des Apatits. Das Mineral wird durch Salzsäure leicht zersetzt, und giebt damit eine klare Gallerte; nach Abscheidung der Kieselsäure kann das Oxyd des neuen Metalls, welches Bergemann

*) Compt. rend. XXXIII, 401.

**) Pogg. Ann. LXXXII, 561.

***) Daselbst, 586.

als *Donarium* (nach dem germanischen Gotte Donar, dem nordischen Thor) bezeichnet, aus dem Filtrat durch Ammoniak gefällt werden; etwas zugleich niederfallendes Eisenoxyd kann nach starkem Ausglühen des Niederschlags durch längere Digestion mit Salzsäure ausgezogen werden (das geglühte Donaroxyd löst sich darin nicht). Bergemann fand die Zusammensetzung des Orangits :

	gefunden	berechnet
Kieselerde	17,695	18,463
Donaroxyd	71,247	74,338
Kohlensaurer Kalk . .	4,042	—
Eisenoxyd	0,310	—
Bittererde u. Manganoxyd	0,214	—
Kali mit wenig Natron	0,303	—
Wasser	6,900	7,199
	100,741	100,000.

Betrachtet man Kieselsäure, Donaroxyd (Do_2O_3) und Wasser als die wesentlichen Bestandtheile, so ergiebt sich, da das Donaroxyd 13,072 pC. Sauerstoff enthält, die Formel Do_2O_3, $\ddot{S}iO_3$ + 2 HO, welche die oben als berechnet gegebenen Zahlen verlangt.

Das Donaroxyd hat am meisten Aehnlichkeit mit der Zirkonerde. Es ist, durch Glühen des Hydrats dargestellt, tiefroth, von 5,576 spec. Gew., und fast unlöslich in Säuren; selbst concentrirte Schwefelsäure löst es nur nach langer Digestion und öfterer Erneuerung der Säure.

Das aus der Lösung durch Ammoniak gefällte Oxydhydrat ist im feuchten Zustand weifs, wird aber nach und nach gelblich; bei gewöhnlicher Lufttemperatur bildet es Klumpen von gelber Farbe, die ein röthliches Pulver geben. Es löst sich leicht in allen Säuren; die Auflösungen sind farblos, mit Ausnahme der in Salzsäure (wobei sich kein Chlor entwickelt), welche im heifsen Zustand gelb, nach dem Erkalten aber auch farblos ist.

Durch Erhitzen in Wasserstoffgas läfst sich das Donaroxyd nicht vollständig reduciren; es bleibt eine gelbliche Masse, wohl ein Gemenge von Metall und Oxyd. Das Donarium wurde aus dem Oxyd durch Kalium reducirt, die Reduction erfolgt schnell und unter Lichtentwicklung. Die Masse wird mit Wasser behandelt, das Donarium, von der alkalischen Flüssigkeit schnell getrennt und mit Wasser abgespült, bildet ein schwarzes Pulver oder schwarze Flocken von etwa 7,35 spec. Gew., die mit einem Achat gerieben Metallglanz annehmen. Mit kaltem Wasser können sie längere Zeit ohne Veränderung zusammen seyn, unter heifsem Wasser bilden sie in Folge eintretender Oxydation eine gelblichgraue Masse. In eine Flamme gestreut verbrennt Donariumpulver mit röthlichem Lichte zu rothem Oxyd; in einem Platinlöffel erhitzt erleidet es unter schwachem Erglimmen dieselbe Veränderung. Kalte und siedende Salzsäure wirken nicht auf das Donarium, Salpetersäure in der Kälte nicht, beim Erhitzen nur langsam; Salpetersalzsäure oxydirt es schnell zu rothem Oxyde, von welchem sich nur wenig auflöst; bei dem Uebergiefsen mit etwas Schwefelsäure bildet sich schnell ein schwefelsaures Salz.

In den Lösungen des Donariumoxyds bringen ätzende Alkalien einen weifsen Niederschlag von Oxydhydrat hervor, der in einem Ueberschufs des Fällungsmittels unlöslich ist, bei Anwendung fixer Alkalien aber etwas derselben hartnäckig zurückhält. Kohlensaures Kali oder Natron bewirkt einen weifsen Niederschlag, welcher sich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels leicht und vollständig löst; bei dem Kochen einer solchen Lösung oder durch Zusatz von Chlorammonium wird Nichts gefällt. Kohlensaures Ammoniak giebt ebenfalls einen weifsen Niederschlag, der sich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels löst, aber bei dem Erwärmen dieser Lösung wird alles darin enthaltene Oxyd niedergeschlagen, ohne dafs es sich bei dem Erkalten wieder auflöste; der Niederschlag enthält keine Kohlen-

säure, aber Ammoniak. — Phosphorsaures Natron giebt in sauren Lösungen von Donaroxyd keinen, nach Neutralisiren der Flüssigkeit mit kohlensaurem Alkali aber einen weifsen gallertartigen Niederschlag, der in einer gröfseren Menge von kohlensaurem Alkali löslich ist. — Oxalsäure und oxalsaure Alkalien geben einen dicken weifsen Niederschlag, der in freier Oxalsäure nicht löslich ist; der Niederschlag wird durch eine grofse Menge Salzsäure beim Erhitzen gelöst, aber beim Erkalten trübt sich die Lösung wieder; durch kohlensaure Alkalien wird der Niederschlag aufgelöst. — Eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Kali bewirkt in der schwefelsauren Lösung des Donaroxyds nur nach und nach einen Niederschlag, welcher durch viel Wasser oder wenig Salzsäure wieder gelöst wird. — Kaliumeisencyanür giebt mit neutralen Lösungen von Donaroxyd einen fast fleischfarbenen, in's Bräunliche sich ziehenden Niederschlag, der mit Säuren eine trübe Auflösung bildet. — Kohlensaure Baryterde schlägt schon in der Kälte, schneller aber bei dem Kochen, das Donaroxyd aus seinen Auflösungen vollständig nieder; durch Barytwasser entsteht gleichfalls eine weifse Fällung. — Schwefelammonium giebt einen dunkelgrünen flockigen Niederschlag, der in einem Ueberschufs des Fällungsmittels nicht gelöst wird. — Kaliumeisencyanid, Schwefelwasserstoffwasser und Galläpfeltinktur wirken auf die Auflösungen des Donaroxyds nicht ein. — Die Gegenwart von nicht flüchtigen organischen Säuren, z. B. Weinsteinsäure, verhindert die Fällung des Donaroxyds durch reine Alkalien fast gänzlich. Sind organische Farbstoffe mit dem Oxyd in Lösung, so werden sie bei der Fällung des letztern durch Alkalien mit niedergeschlagen.

Bei dem Zusammenschmelzen des rothen Oxyds mit reinen oder kohlensauren Alkalien wird das erstere nicht gelöst und auch dadurch nicht löslicher in Säuren. Bei Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali und Behandeln der geschmolzenen

Masse mit wenig Wasser wird ein flockiger Rückstand erhalten, der sich in vielem Wasser und in wenig Salzsäure auflöst.

Vor dem Löthrohr bleibt das Donaroxyd in der äufseren und in der inneren Flamme unverändert. In Soda löst es sich nicht auf; mit Borax entsteht eine gelbliche, nach dem Erkalten farblose Perle; Phosphorsalz zeigt ein ähnliches Verhalten.

Wird das Donaroxyd mit Kohle gemengt in Chlorgas geglüht, so verwandelt es sich vollständig in ein flüchtiges Chlorid, welches ein weifses Sublimat bildet. — Das schwefelsaure Salz wurde bereitet durch Eindampfen der Lösung des Oxydhydrats in Schwefelsäure, so lange sich Dämpfe der Schwefelsäure bemerken liefsen, Uebergiefsen des Rückstands mit Wasser und langsames Verdunsten der Lösung; es wurden keine Krystalle, sondern nur kleine, weifse, perlmutterartig glänzende Schüppchen erhalten. Die Auflösung des schwefelsauren Salzes reagirt sauer; beim Sieden trübt sie sich und wird bei dem Erkalten wieder klar, aber bei öfterer Wiederholung des Versuchs tritt diese Erscheinung immer schwieriger ein. Das bei 110° getrocknete schwefelsaure Salz enthielt 47,734 pC. Donaroxyd, 31,236 Schwefelsäure und 21,030 Wasser; unter Annahme, dafs der Sauerstoffgehalt der Schwefelsäure das Dreifache von dem des Donaroxydes und die Formel des letztern $Do_2 O_3$ sey, berechnet sich (für O = 8) das Atomgewicht von $Do_2 O_3$ = 183,4, und das von Do = 79,7. — Das salpetersaure Salz bildet kleine sternförmige Krystalle von weifser Farbe, die an der Luft Feuchtigkeit anziehen und in Wasser leicht löslich sind. Ein kohlensaures Salz scheint nicht zu existiren. Das oxalsaure Salz ist blendend weifs, luftbeständig und enthält viel Wasser.

Ueber die Darstellung von Metallsäuren.

Zur Darstellung mehrerer Säuren mit metallischer Grundlage eignet sich nach A. Reynoso *) das übermangansaure Kali. Körniges antimonsaures Kali, das Reagens auf Natron, läfst sich leicht so darstellen, dafs man Antimonchlorür zu Aetzkali setzt, so dafs sich das Antimonoxyd in dem überschüssigen Kali löst, dann der Flüssigkeit übermangansaures Kali zusetzt, bis sie gefärbt bleibt, und den Ueberschufs an übermangansaurem Kali durch einige Tropfen einer Lösung von Antimonoxyd in Kali zersetzt; man dampft dann die Flüssigkeit ein und läfst erkalten, wo sich kleine Krystalle von antimonsaurem Kali absetzen, die bis zur Abwesenheit von Chlorkalium und Kali im Waschwasser ausgewaschen werden.

Die Zinnoxydulsalze geben in derselben Weise behandelt zinnsaures Kali. Eisensäure und Kupfersäure bilden sich auf diese Weise nicht; Blei wird zu Bleihyperoxyd, welches sich mit dem Kali nicht vereinigt. Wismuthsalze bewirken nicht die Bildung einer Säure. Chromoxydsalze geben mit übermangansaurem Kali und überschüssigem Kali chromsaures Kali.

Chromoxyd und arsensaures Kobaltoxydul, auf trocknem Wege krystallisirt.

L. Svanberg **) hat Versuche von Gentele mitgetheilt über das Krystallisiren einiger Verbindungen bei höherer Temperatur.

*) Ann. chim. phys. [3] XXXIII, 324.

**) Aus Oefvers. af K. Vetensk. Akad. Förhandl. 1851, Nr. 4, 123 im Journ. f. pr. Chem. LIV, 187.

Wird saures chromsaures Kali in einem Porcellantiegel 18 Stunden lang dem Feuer eines Porcellanofens ausgesetzt, so wird das Kali theils von der Tiegelmasse aufgenommen, theils verflüchtigt, während die Chromsäure in krystallisirtes Chromoxyd verwandelt wird. Die Krystalle sind klein und bestehen aus dünnen, sehr feinen, grün und in mannichfachen Farben spielenden Flittern *).

In dem Handel kommt unter dem Namen chaux métallique ein basisch-arsensaures Kobaltoxydul vor, welches bereitet wird, indem man aus eisenoxydhaltiger Lösung von arsensaurem Kobaltoxydul in Salpetersäure mittelst kohlensauren Kalis zuerst arsensaures Eisenoxyd, dann, wenn der Niederschlag nicht mehr weifs erscheint, aus dem Filtrat durch weiteren Zusatz von kohlensaurem Kali jene Substanz ausfällt. Bei dem Erhitzen derselben im Porcellanofen schmilzt sie zu einer Masse, welche nach dem Erkalten Höhlungen zeigt, die mit schönen geraden Prismen erfüllt sind. Diese sind dunkelblau, gepulvert rosenroth, leicht löslich in Säuren. Ihre Analyse führte zu der Formel $4\ CoO, AsO_5$:

	gefunden	berechnet
Kobaltoxydul	55,90	56,58
Arsensäure	42,50	43,42
Beigemengte Porcellanmasse des Tiegels	1,60	—
	100,00	100,00.

Der Chaux métallique enthielt mehr Arsensäure, die während des langen und heftigen Glühens theilweise sich verflüchtigt zu haben scheint.

*) Beobachtungen von Blake über die Bildung von Chromoxyd aus chromsaurem Kali vergl. in diesen Annalen LXXVIII, 121.

Ueber die Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf salpetersaures Kobaltoxydul.

Saint-Èvre *) fand, dafs bei allmäligem Zusatz einer wässerigen Lösung von salpetrigsaurem Kali zu einer durch Salpetersäure angesäuerten Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul sich Stickoxyd unter Bildung salpetriger Dämpfe entwickelt, und salpetersaures Kali bald aus der hinreichend concentrirten Flüssigkeit auskrystallisirt; zugleich entfärbt sich die Lösung und es scheidet sich eine krystallinische, pulverförmige, schön gelbe Substanz ab. Diese letztere hat nach Saint-Èvre die Zusammensetzung N_2O_{10} CoK (die genaueren analytischen Data sind nicht angegeben). In Wasser suspendirt wird dieses Salz in der Kälte durch Schwefelwasserstoff erst nach längerer Zeit zersetzt; Chlor wirkt in der Kälte gar nicht darauf ein, und erst bei 100° zeigt sich die den Kobaltsalzen eigenthümliche Färbung. Das Salz ist bei gewöhnlicher Temperatur fast unlöslich in Wasser, so wie auch in Salpetersäure und in Salzsäure, die es erst bei Siedhitze unter Entwicklung salpetriger Dämpfe zersetzen. Lange Zeit mit Wasser gekocht, löst es sich unter Entwicklung farbloser saurer Dämpfe; die rosenrothe Lösung giebt bei dem Abdampfen ein von dem ursprünglichen verschiedenes citrongelbes Salz. Wird jenes Salz in einer Glaskugel mittelst einer Weingeistlampe erhitzt und Wasserstoff darüber geleitet, so entwickeln sich zuerst saure Dämpfe, dann eine beträchtliche Menge Ammoniak; der Rückstand bildet mit Wasser eine alkalische Flüssigkeit, welche Kobalt gelöst enthält, und metallisches Kobalt bleibt zurück. In einem Strom von Stickgas erhitzt, entwickelt das Salz Stickoxyd und hinterläfst ein schwarzes Oxyd; Salzsäure entwickelt bei der

*) Compt. rend. XXXIII, 166.

Einwirkung auf letzteres Chlor, Oxalsäure Kohlensäure. Bei dem Kochen mit wässerigem Aetzkali hinterläfst das Salz ein Oxyd von denselben Eigenschaften. — Saint-Èvre glaubt, dafs dieses Salz ein schätzbares Material für die Malerei abgeben könne.

Ueber ammoniakalische Kobaltverbindungen.

Nach Genth *) existiren Verbindungen des Kobaltoxyds Co_2O_3 mit Ammoniak, welche mit den von Gros, Reiset und Magnus entdeckten Platinbasen Aehnlichkeit haben. Wird Kobaltchlorür oder schwefelsaures Kobaltoxydul mit viel Salmiak versetzt und mit Ammoniak übersättigt, die Mischung 4 bis 5 Wochen der Luft ausgesetzt, bis das freie Ammoniak verdunstet ist, dann Salzsäure bis zur sauren Reaction zugesetzt und gekocht, so schlägt sich mit der Zeit ein schweres carminrothes Pulver nieder; in der Mutterlauge ist ein orangefarbenes Salz enthalten.

Es bildet sich eine gepaarte Verbindung Co_2O_3, 3 NH_4, welche sich wie ein Metall verhält. Das carminrothe Salz ist die Chlorverbindung dieser Substanz, Co_2O_3, 3 NH_4 Cl. Es ist in kaltem Wasser schwer, in siedendem leichter löslich; bei dem Kochen oder längerem Stehen mit Wasser zersetzt es sich, aufser wenn Salzsäure oder Essigsäure zugesetzt ist, aus welcher angesäuerten Flüssigkeit es in pfirsichblüthrothen bis schwarzen, carminroth durchscheinenden Regulärocta ëdern erhalten werden kann. Das Salz wird durch concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure in der Hitze zersetzt; concentrirte Salpetersäure löst es in der Hitze; Salzsäure schlägt es aus der Lösung unverändert nieder.

---

*) Aus Keller's und Tiedemann's Nordamer. Monatsber. II, 8 in Pharm. Centralbl. 1851, 417.

	Aeq.	berechnet	gefunden
Chlor	3	43,72	42,49
Ammonium	3	22,19	23,23
Kobaltoxyd	1	34,09	33,50
		100,00	99,22.

Bei Behandlung dieser Verbindung mit Silberoxyd wird der Chlorgehalt der ersteren entzogen, und in der Flüssigkeit löst sich ein Körper auf, welcher sie purpurroth färbt, stark alkalisch reagirt, und sich bald zu Ammoniak und Kobaltoxydhydrat zersetzt. Mehrere als Kobaltoxyd-Ammoniumoxyd-Salze bezeichnete Verbindungen stellte Genth dar, indem er die obige Chlorverbindung mit kohlensaurem, schwefelsaurem u. a. Silbersalzen zersetzte. Er stellte ferner Verbindungen jener Chlorverbindung mit andern Chloriden dar, von denen er das Chlorkobaltoxydammonium-Platinchlorid, Co_2O_3, $3 NH_4 Cl + 2 Pt Cl_2$, analysirt hat, welches bei Zusatz von Platinchlorid zu der Lösung der Chlorverbindung niederfällt, in kaltem Wasser schwer, in heifsem löslicher ist.

	Aeq.	berechnet	gefunden	
Ammonium	3	9,27	8,58	—
Chlor	7	42,63	40,91	—
Platin	2	33,85	33,39	—
Kobaltoxyd	1	14,25	13,70	15,07
		100,00.		

Das in der Mutterlauge des carminrothen Salzes noch enthaltene orangefarbene Salz krystallisirt rhombisch oder klinorhombisch, ist in Salzsäure schwer löslich, und giebt mit Platinchlorid ein gelbes Doppelsalz. Genth hat durch doppelte Zersetzung dieses Salzes mit andern Salzen noch mehrere gelbe Salze dargestellt, indefs nicht analysirt. Mit Aetzkali gekocht zersetzen sich diese Salze, wobei Ammoniak ausgeschieden wird und Kobaltoxydulhydrat niederfällt.

Fremy *) hat, ohne jedoch bis jetzt analytische Data mitzutheilen, angegeben, dafs Oxyde des Kobalts, welche mehr Sauerstoff als das Oxydul enthalten, mit Ammoniak sich vereinigen und neue Basen bilden können. Eine mit Ammoniak versetzte Lösung eines Kobaltoxydulsalzes bräunt sich an der Luft unter Sauerstoffabsorption, und es scheiden sich Krystalle von Salzen ab, deren Basis aus Ammoniak und einem Oxyd des Kobalts besteht. Das salpetersaure Kobaltoxydul giebt mit Ammoniak versetzt unter der Einwirkung der Luft nach einander Krystalle von drei verschiedenen Salzen mit steigendem Sauerstoffgehalt; die zuerst sich absetzenden Krystalle werden durch kaltes Wasser unter Entwicklung von Sauerstoffgas zersetzt.

In einer zweiten Mittheilung **) giebt Fremy an, dafs auch Salze existiren, deren Basis Kobalt mit Sauerstoff und Chlor verbunden ist. Bei dem Einleiten von Chlor in eine alkalische Flüssigkeit, welche Kobaltoxydul suspendirt enthält, bildet sich ein brauner Niederschlag, welcher häufig eine erhebliche Menge Chlor enthält. Essigsaures Kobaltoxydul nimmt Chlorgas rasch auf, bräunt sich, und giebt ein Salz, dessen Basis dem Kobaltoxyd entsprechend zusammengesetzt ist, worin aber ein Theil des Sauerstoffs durch Chlor ersetzt ist. Bei Einwirkung von Salzsäure auf die eben besprochenen Salze, die ein Kobaltoxyd mit Ammoniak verbunden als Basis enthalten, bilden sich violettrothe, in Wasser fast unlösliche Salze, deren Basis Ammoniak mit einem Kobaltoxyd ist, in welchem ein Theil des Sauerstoffs durch Chlor vertreten ist. Der Chlorgehalt dieser Verbindungen wird durch salpetersaures Silberoxyd erst bei dem Kochen ausgefällt, und dann bilden sich wieder Salze mit einer aus einem Kobaltoxyd und Ammoniak bestehenden Basis.

---

*) Compt. rend. XXXII, 509.

**) Compt. rend. XXXII, 808.

F. Claudet *) hat über ammoniakalische Verbindungen des Kobalts Folgendes mitgetheilt. — Wird zu einer Lösung von Kobaltchlorür und dem vierfachen Gewicht Chlorammonium Ammoniak im Ueberschufs zugesetzt, so wird die Lösung dunkelbraun, ohne dafs sich ein Niederschlag bildet. Wird die Lösung in eine Flasche gebracht, die nur zur Hälfte damit gefüllt ist, und die darin enthaltene Luft öfters erneuert, so absorbirt die Flüssigkeit rasch Sauerstoff, und ihre Farbe wird allmälig intensiv violettroth. Wird diese Flüssigkeit mit Salzsäure stark angesäuert und gekocht, so entwickelt sich etwas Sauerstoff, ein schweres carmoisinrothes Pulver schlägt sich nieder, und die Flüssigkeit wird farblos. Der von der erkalteten Flüssigkeit getrennte Niederschlag wird mit Wasser ausgewaschen; er kann durch Lösen in siedendem Wasser, welches mit wenigen Tropfen Salzsäure versetzt ist, und Abkühlen der Lösung in rubinrothen Regulärectaëdern krystallisirt erhalten werden. Für die Zusammensetzung der lufttrocknen Verbindung ergaben sich (der Chlorgehalt wird nur bei Sieden mit salpetersaurem Silberoxyd und Salpetersäure vollständig ausgefällt) die atomistischen Verhältnisse 3 Cl, 2 Co, 5 N, 16 H.

	berechnet		gefunden **)		
3 Cl	106,5	42,34	42,22	42,38	42,25
2 Co	59,0	23,46	23,63	23,50	23,66
5 N	70,0	27,83	27,20	27,79	—
16 H	16	6,36	6,81	6,34	6,46
	251,5	100,00.			

Das Salz läfst sich betrachten als 3 NH_4 Cl + 2 NH_3 Co, eine Verbindung von 3 Aeq. Chlorammonium mit 2 Aeq. eines

---

*) Phil. Mag. [4] II, 253.

**) Der Gehalt an Chlor und an Kobalt ist fast genau derselbe, wie ihn Genth in seinem carminrothen Salze fand (S. 275 f.); nach dem letztern sind in diesem 42,5 pC. Chlor und 23,8 Kobalt enthalten. D. R.

Ammoniaks, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Kobalt ersetzt ist; oder als $Cl_3 \left\{ \begin{array}{l} NH_3\, Co_2 \\ NH_3,\ NH_4 \\ NH_3,\ NH_4 \end{array} \right.$, eine Verbindung von 3 Aeq. Chlor mit 3 Aeq. verschieden zusammengesetzter Ammoniumarten, in welchen Wasserstoff durch Kobalt oder Ammonium selbst vertreten ist; oder als $Cl\,N \left\{ \begin{array}{l} H_2 \\ Co_2 \end{array} \right. + 2\, Cl\,N \left\{ \begin{array}{l} H_3 \\ NH_4 \end{array} \right.$, ein Doppelsalz von 1 Aeq. Chlor-Kobaltammonium und 2 Aeq. eines Chlorammoniums, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch Ammonium ersetzt ist.

1 Theil dieses Salzes braucht bei 15°,5 244 Theile Wasser zur Lösung; es löst sich leichter in siedendem Wasser und färbt es tief roth; in Lösung zersetzt es sich indefs allmälig, und schnell bei dem Sieden, wenn dieselbe nicht mit etwas Salzsäure angesäuert ist. Salzsäure, gesättigte Lösungen von Chlorammonium und Chlornatrium, und Alkohol schlagen das Salz aus seiner Lösung nieder. Mit Salzsäure gekocht wird es nicht zersetzt. Schwefelsäure treibt daraus Salzsäure aus unter Bildung eines entsprechenden schwefelsauren Salzes; in analoger Weise wirkt Salpetersäure ein. Kali und Natron zersetzen die Lösung dieses Salzes unter Entwicklung von Ammoniak und Ausscheidung eines Hydrats einer höhern Oxydationsstufe des Kobalts. Barythydrat zersetzt das Salz in derselben Weise in der Hitze, nicht in der Kälte. Kohlensaures Kali oder Natron wirkt darauf nicht ein. Schwefelwasserstoff fällt, während gleichzeitig Ammoniak gebildet wird, den ganzen Kobaltgehalt in Form von Zweifach-Schwefelkobalt :

	berechnet		gefunden		
Co	29,5	47,96	48,9	49,5	48,2
2 S	32	52,04	51,1	50,5	51,8
	61,5	100,00.			

Bei dem Kochen einer Lösung des neuen Salzes entwickelt sich Ammoniak und ein Hydrat eines höheren Oxyds des Kobalts,

wahrscheinlich $Co_3\ O_4 + 3\ HO$, wird mit etwas Stickstoffkobalt (nitride of cobalt) gefällt; Chlorammonium bleibt in Lösung. Wird das Salz in einer Glasröhre zum Rothglühen erhitzt, so entwickelt sich viel Ammoniakgas, Chlorammonium sublimirt und Kobaltchlorür bleibt zurück; es bildet sich dabei keine Spur von Wasser, was die Abwesenheit von Sauerstoff in dem Salz bestätigt.

Wird eine warme Lösung dieses Salzes zu überschüssigem Platinchlorid gesetzt, so bildet sich ein röthlich-gelber, seideartiger krystallinischer Niederschlag, von der Zusammensetzung 3 Cl, 2 Co, 5 N, 16 H + 2 Pt Cl_2.

	berechnet		gefunden *)
7 Cl	248,5	42,1	41,60
2 Pt	197,4	33,4	33,75
2 Co	59	10,0	9,60
5 N	70	—	—
16 H	16	—	—

Wird dieses Salz durch Erhitzen zersetzt, mit Salpetersalzsäure behandelt und der Ueberschufs der Säure verdampft, so krystallisirt die Lösung zu breiten orangebraunen prismatischen Tafeln, einer Verbindung von Platinchlorid mit Kobaltchlorür.

Wird eine warme Lösung des erstbeschriebenen Salzes zu überschüssigem Quecksilberchlorid gesetzt, so bildet sich ein voluminöser seideartiger, aus kleinen rothen Nadeln bestehender Niederschlag, welcher aus warmem Wasser umkrystallisirt werden kann. Seine Zusammensetzung ist 3 Cl, 2 Co, 5 N, 16 H + 6 Hg Cl.

	berechnet		gefunden
9 Cl	319,5	30,0	29,84
6 Hg	600	—	—
2 Co	59	5,54	5,65
5 N	70	—	—
16 H	16	—	—

*) Genth (S. 276) fand fast genau dieselbe Zusammensetzung für das von ihm analysirte Doppelsalz (40,9 pC. Chlor, 33,4 Platin, 9,7 bis 10,7 Kobalt). D. R.

Frisch bereitetes Silberoxyd entzieht der zuerst beschriebenen Chlorverbindung den Chlorgehalt. Es entsteht eine stark alkalische rothe Lösung, welche zuerst nicht nach Ammoniak riecht und die Basis der in Rede stehenden Salze (das erst beschriebene Salz, wenn der Chlorgehalt desselben durch Sauerstoff ersetzt gedacht wird) enthält. Nach einigen Stunden entwickelt sich Ammoniak, und Kobaltoxydhydrat scheidet sich aus.

Aus der Chlorverbindung können durch doppelte Zersetzung mit Silbersalzen das schwefelsaure, salpetersaure, oxalsaure, essigsaure und kohlensaure Salz der neuen Verbindung dargestellt werden. Aus dem kohlensauren Salz liefs sich die Brom- und die Jodverbindung darstellen, deren Krystallform die der Chlorverbindung ist. Die Bromverbindung ergab 61,15 pC. Brom, während sich 61,8 pC. dafür berechnen.

Wegen der Schwerlöslichkeit der Chlorverbindung schlägt Claudet vor, diese zur Darstellung von reinem Kobalt zu benutzen, sie aus einer Lösung von Kobalterz rein darzustellen, durch Erhitzen zu zersetzen und das rückständige Kobaltchlorür mittelst Wasserstoff zu reduciren.

---

c. Organische Chemie.

Verhalten der Mellithsäure bei höherer Temperatur.

O. L. Erdmann *) hat Untersuchungen über das Verhalten der Mellithsäure bei höherer Temperatur angestellt. Die bisherige Annahme, dafs die Mellithsäure bei höherer Temperatur zum Theil unverändert sublimire, fand er nicht bestätigt; das dabei sich bildende Sublimat ist eine neue Säure, welche er als *Pyromellithsäure* bezeichnet. Sie bildet sich am reich-

*) Journ. f. pract. Chemie LII, 432.

lichsten bei langsamer Destillation freier Mellithsäure in einer Retorte; das sich bildende Sublimat schmilzt und fliefst in ölartigen farblosen Tropfen in den Hals der Retorte ab, wo es zu einer weifsen strahlig-krystallinischen Masse erstarrt. In der Retorte bleibt Kohle, um so mehr, je rascher erhitzt wurde; mit der Pyromellithsäure geht Wasser über, und es entwickeln sich Gase, hauptsächlich Kohlensäure.

Die Pyromellithsäure bildet sich auch bei Destillation von mellithsauren Salzen mit concentrirter Schwefelsäure bei allmälig gesteigerter Temperatur; es entwickelt sich dabei viel Kohlensäure, etwas Kohlenoxydgas und zuletzt schweflige Säure; die Pyromellithsäure destillirt mit Schwefelsäure über, von welcher sie durch Krystallisiren getrennt werden kann.

Die Pyromellithsäure ist in kaltem Wasser wenig, in heifsem reichlich löslich. Um sie vollkommen rein zu erhalten, ist es am besten, sie an Natron zu binden und das durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist gereinigte Natronsalz durch Salpetersäure oder Salzsäure zu zersetzen. 100 Wasser lösen bei 16° 1,42 getrocknete Säure. Die Säure krystallisirt aus der heifsgesättigten Lösung in Tafeln des triklinometrischen Krystallsystems. Die wässerige Lösung der Säure reagirt und schmeckt stark sauer. Die Säure löst sich leicht in Alkohol; durch Salpetersäure, Salzsäure und concentrirte Schwefelsäure wird sie beim Sieden ohne Zersetzung gelöst. Bei ziemlich hoher Temperatur schmilzt und sublimirt sie, unter theilweiser Zersetzung. An der Luft erhitzt entzündet sich die geschmolzene Säure und brennt mit leuchtender, rufsender Flamme.

Die wässerige Lösung der Säure giebt mit einfach-essigsaurem Bleioxyd einen weifsen Niederschlag, mit den Lösungen anderer Salze keine Fällungen. Die Säure bildet mit Alkalien krystallisirbare, in Wasser leicht lösliche, in starkem Alkohol unlösliche Salze. Die Lösungen des Ammoniak- und des Natronsalzes geben mit Chlorbarium weifse Fällung; mit Chlorcalcium

in der Kälte nur langsam, beim Erhitzen sogleich einen krystallinischen Niederschlag; mit schwefelsaurem Kupferoxyd bei Anwendung concentrirter Lösungen einen grünlichen pulverigen Niederschlag, bei Anwendung verdünnter Lösungen in der Kälte nach langem Stehen kleine grüne Krystalle, bei dem Erhitzen einen krystallinischen Niederschlag; mit einfach-essigsaurem Bleioxyd und mit salpetersaurem Silberoxyd einen krystallinischen weifsen Niederschlag.

Hinsichtlich der Zusammensetzung der Pyromellithsäure läfst es Erdmann unentschieden, ob die Säure einbasisch und im hypothetisch wasserfreien Zustand $C_5 O_3$, oder zweibasisch und $C_{10} HO_6$ sey. Die Vergleichung der Analysen mit den nach beiden Ansichten berechneten Zahlen ergiebt Folgendes:

Bei 120° getrocknete Säure:

	berechnet		gefunden	
	$C_5 O_3$, HO	$C_{10} HO_6 + 2 HO$		
Kohlenstoff	47,6	47,2	47,3	47,8
Wasserstoff	1,6	2,4	2,3	2,4
Sauerstoff	50,8	50,4	—	—
	100,0	100,0.		

Die krystallisirte Säure verlor bei 100 bis 120° 12,3 bis 12,5 pC., entsprechend der Formel $C_5 O_3$, HO + HO oder $C_{10} HO_6$, 2 HO + 2 HO.

Silbersalz bei 120° getrocknet:

	berechnet		gefunden		
	$C_5 O_3$, AgO	$C_{10} HO_6$, 2 AgO			
Kohlenstoff	17,7	17,6	17,8	17,7	17,8
Wasserstoff	—	0,3	0,3	0,3	0,3
Sauerstoff	14,1	14,1	—	—	—
Silberoxyd	68,2	68,0	68,0	67,7	67,7
	100,0	100,0.			

Lufttrocknes krystallinisches *Kalksalz* verlor bei 120 bis 130° getrocknet 24,6 pC. Wasser; getrocknetes ergab 33,02 pC. Kalk. Die Formel des krystallisirten ist hiernach 2 ($C_5 O_3$, CaO) + 5 HO oder $C_{10} HO_6$, 2 CaO + 5 HO.

Bleioxydsalz, durch Fällen von einfach-essigsaurem Bleioxyd mit freier Pyromellithsäure dargestellt und bei 120° getrocknet :

	berechnet		gefunden		
	$2(C_5O_3,PbO)+HO$	$C_{10}HO_6,2PbO+HO$			
Kohlenstoff	17,6	17,5	17,6	—	—
Wasserstoff	0,3	0,6	0,5	—	—
Sauerstoff	16,4	16,4	—	—	—
Bleioxyd	65,7	65,5	65,2	65,3	65,2
	100,0	100,0.			

Die Niederschläge aus essigsaurem Bleioxyd durch pyromellithsaures Ammoniak oder Natron, bei 130° getrocknet, ergaben 64,7 bis 64,9 pC. Bleioxyd.

Bei Annahme der Formel $C_5\ O_3$ entsteht die Pyromellithsäure aus der Mellithsäure, indem zwei Aequivalente der letztern $= C_8\ H_6$ zu $C_5\ O_3$ werden, während $C_3\ O_3$ sich zu Kohlensäure, Kohlenoxydgas und Kohle zersetzen. Was die Annahme der Formel $C_{10}\ HO_6$ betrifft, welche die Bildung einer wasserstoffhaltigen Säure aus einer wasserstofffreien voraussetzt, so macht Erdmann darauf aufmerksam, dafs bei Gegenwart von Wasser sich hier doch wohl eine wasserstoffhaltige Verbindung bilden könne, und dafs namentlich bei der Destillation von mellithsauren Oxyden schwerer Metalle aromatisch riechende wasserstoffhaltige organische Verbindungen in geringer Menge entstehen. Bei der Destillation von mellithsaurem Kupferoxyd entwickelt sich Wasser, und ein ölartiger und ein krystallinischer Körper verflüchtigen sich, welche beide dadurch getrennt werden können, dafs bei Destillation mit Wasser zuerst nur das Oel übergeht; aus der rückständigen Flüssigkeit scheidet sich dann der feste Körper in gelblichweifsen krystallinischen Flocken ab, welche nach einer mit nur sehr wenig Substanz ausgeführten Analyse 75,1 pC. Kohlenstoff und 3,3 pC. Wasserstoff ergaben, annähernd entsprechend der Formel $C_{26}\ H_7\ O_6$.

Producte der trocknen Destillation des benzoësauren Kalks.

Chancel *) hat weitere Mittheilungen über seine Untersuchungen der Producte der trocknen Destillation des benzoësauren Kalks gemacht, deren Resultate schon früher **) bekannt geworden waren.

Er hatte dabei eine als *Benzophenon* bezeichnete Substanz erhalten, von der Zusammensetzung $C_{26}H_{10}O_2$, welche er als gebildet betrachtet, indem sich Benzoësäure und Benzol unter Ausscheidung von Wasser vereinigen :

$$C_{14}H_6O_4 + C_{12}H_6 = C_{26}H_{10}O_2 + 2\,HO.$$

Zur Darstellung des Benzophenons, welches fertig gebildet unter den Destillationsproducten des benzoësauren Kalks enthalten ist, empfiehlt Chancel folgendes Verfahren. Benzoësaurer Kalk, welcher vollkommen getrocknet und mit $^1/_{10}$ seines Gewichts an Aetzkalk gemengt ist, wird in einer eisernen Quecksilberflasche der trocknen Destillation unterworfen. Man erhält so eine grofse Menge einer stark roth gefärbten Flüssigkeit. Diese Flüssigkeit wird der Destillation mit eingesenktem Thermometer unterworfen. Zuerst geht eine erhebliche Menge Benzol über, welches abgesondert aufgefangen wird; das Thermometer steigt schnell auf 315°, bei welcher Temperatur die Vorlage gewechselt wird. Was zwischen 315 und 325° übergeht, ist fast reines Benzophenon, welches bald zu einer strohgelben Masse erstarrt. Zur Reinigung läfst man es mehrmals aus einer Mischung von Alkohol und Aether umkrystallisiren. Der benzoësaure Kalk ergab so $^1/_4$ seines Gewichts an reinem Benzophenon. Dieses bildet farblose Krystalle, deren Grundform ein rhom-

*) Laurent und Gerhardt's Comptes rendus, 1851, 85.

**) Diese Annalen LXXII, 279.

bisches Prisma von 99° ist. Die Zusammensetzung des Benzophenons ergab sich :

	berechnet		gefunden			
C_{26}	156	85,71	85,82	85,45	85,91	85,64
H_{10}	10	5,50	5,62	5,51	5,55	5,59
O_2	16	8,79	8,56	9,04	8,54	8,77
	182	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Die Zusammensetzung des Benzophenons ist dieselbe, welche Péligot für die von ihm als *Benzon* bezeichnete Substanz aufstellte. Nach Chancel ist Péligot's flüssiges Benzon ein Gemenge von Benzophenon, Kohlenwasserstoffen, Bittermandelöl u. a.

Durch die Einwirkung von Kali-Kalk bei 260° giebt das Benzophenon benzoësaures Kali und (etwa 40 pC.) Benzol, ohne dafs sich Wasserstoff entwickelt oder Kohle ausscheidet :

$$C_{26}\,H_{10}\,O_2 + KO,\,HO = KO,\,C_{14}\,H_5\,O_3 + C_{12}\,H_6;$$

die Bildung der Benzoësäure wurde durch die Analyse des Silbersalzes nachgewiesen.

Für das aus dem Benzophenon durch Einwirkung rauchender Salpetersäure entstehende *Dinitrobenzophenon* fand Chancel die Zusammensetzung $C_{26}\,H_8\,(NO_4)_2\,O_2$:

	berechnet		gefunden
C_{26}	156	57,35	57,18
H_8	8	2,94	3,03
N_2	28	10,30	10,55
O_{10}	80	29,41	—
	272	100,00.	

Wird die bei der Darstellung des Benzophenons unter 315° übergegangene Flüssigkeit der fractionirten Destillation unterworfen, so zeigt das zwischen 175 und 185° Destillirende einen starken Geruch nach Blausäure, herrührend von der Anwesenheit einer kleinen Menge Bittermandelöl in den Zersetzungsproducten, die bei der trocknen Destillation des benzoësauren Kalks sich bilden.

Die bei der Darstellung des Benzophenons vor dem letztern Körper überdestillirende Flüssigkeit enthält zwei mit dem Naphtalin isomere Kohlenwasserstoffe, deren einer *(A)* in schönen, bei 92° schmelzenden Nadeln krystallisirt, während der andere *(B)* kleine Warzen bildet, die bei 65° schmelzen und einen Geruch wie Rosen haben. Der letztere bildet sich auch und in gröfserer Menge bei Zersetzung von benzoësaurem Ammoniak durch rothglühenden Baryt, und bei der Destillation eines Gemenges von benzoësaurem Kali und Kali-Kalk.

Zur Isolirung des Kohlenwasserstoffs *A* löst man die flüssigen Producte der trocknen Destillation des benzoësauren Kalks in concentrirter Schwefelsäure; dieser Kohlenwasserstoff scheidet sich dann fast sogleich auf der Flüssigkeit im festen Zustand ab. Man wascht ihn mit Wasser, prefst ihn zwischen Fliefspapier und läfst ihn aus siedendem Alkohol umkrystallisiren.

Der andere Kohlenwasserstoff *B* wird vortheilhafter aus benzoësaurem Kali bereitet, wo er allein in Benzol gelöst erhalten wird; durch Destillation der Flüssigkeit im Wasserbade und Umkrystallisiren aus Alkohol wird er rein erhalten.

Beide Kohlenwasserstoffe sind erst bei hoher Temperatur flüchtig. Ihre Zusammensetzung ergab sich:

	berechnet		gefunden			
			A		B	
C_{20}	120	93,75	93,55	93,37	93,45	93,64
H_8	8	6,25	6,47	6,51	6,51	6,43
	128	100,00	100,02	99,88	99,96	100,07.

Citronsäure in Richardsonia scabra.

Rochleder und Willigk *) fanden in dem Kraut und in der Wurzel dieser Pflanze eine nicht unansehnliche Menge

*) Wiener Acad. Ber. VI, 546 (Mai 1851).

Citronsäure. Aus den Decocten des Krauts und der Wurzel wurden durch einfach-essigsaures und basisch-essigsaures Bleioxyd Niederschläge erhalten, welche citronsäurehaltig waren; nach der Reinigung dieser Niederschläge enthielten sie citronsaures und essigsaures Bleioxyd in wechselnden Verhältnissen. Durch Zersetzung derselben unter Wasser mittelst Schwefelwasserstoff und Verdunsten der Flüssigkeit wurden Krystalle von Citronsäure erhalten, welche gepulvert und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet folgende Zusammensetzung ergaben:

	gefunden		berechnet	
Kohlenstoff	37,51	37,27	C_{12}	37,50
Wasserstoff	4,45	4,41	H_8	4,16
Sauerstoff	58,04	58,32	O_{14}	58,34
	100,00	100,00		100,00.

Die Fähigkeit des citronsauren Bleioxyds, mit essigsaurem Bleioxyd sich zu verbinden, findet nach Rochleder und Willigk in der Beobachtung Bestätigung, dafs der Niederschlag aus wässeriger Citronsäure und einfach-essigsaurem Bleioxyd nach dem Auswaschen noch Essigsäure enthält.

Die Richardsonia enthält auch Emetin, eine Säure aus der Klasse der Gerbsäuren und in dem Kraut vielleicht auch etwas Aconitsäure.

Ueber die flüchtigen Säuren des Oels des Spindelbaums (Evonymus europaeus).

In dem fetten Oele, welches die reifen Samen des Spindelbaums enthalten, fand Riederer *) einen harzigen Bitterstoff, welchen er Evonymin nannte, und eine flüchtige Säure.

*) Diese Annalen VIII, 209.

Schweizer *) hat über die letztere neuerdings Untersuchungen angestellt. Das frisch ausgeprefste Oel war dicklich, in dünnen Schichten hellgelb, von widerlichem Geruch wie Repsöl und von bitterem, hintennach kratzendem Geschmack. Es erstarrte erst bei — 12 bis 15°; mit dem festen Fett schied sich dabei auch der gröfste Theil des Farbstoffs aus, welcher, wenn das Oel wieder flüssig wurde, sich nicht vollständig wieder auflöste, sondern in schön rothen Körnern an den Wandungen des Glases zurückblieb. Bei dem Schütteln des Oels mit warmem Wasser nahm letzteres einen bitteren Geschmack an, färbte sich aber dabei nicht und röthete auch nicht Lackmus. In Weingeist war das Oel schwer löslich; die Lösung reagirte sauer. In Aether löste es sich leicht. Die Lösung in einer Mischung von Alkohol und Aether gab mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Bleioxyd keinen Niederschlag.

Bei Verseifung des Oels mit Kali erhält man eine schöne gelbe Seife. Aus der durch Zersetzung derselben mit Salzsäure ausgeschiedenen Oelsäure sondert sich nach einiger Zeit Margarinsäure in farblosen Warzen aus; der noch flüssige Theil ist braungelb gefärbt.

Zur Darstellung der flüchtigen Säure wurde die Unterlauge von der Seife durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, und aus dem Destillat die flüchtige Säure durch Aether aufgenommen, oder die mit Schwefelsäure neutralisirte Unterlauge abgedampft, mit einem Ueberschufs von verdünnter Schwefelsäure versetzt, und das Ganze wiederholt mit Aether behandelt. Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung blieb eine ölige Flüssigkeit von stechend saurem Geruch und scharf saurem Geschmack zurück, die in Berührung mit wenig Wasser unter Wärmeentwicklung fast gröfstentheils zu einer krystallinischen, etwas bräunlich gefärbten Masse erstarrte. Die feste Substanz

*) Journ. f. pr. Chem. LIII, 437.

wurde von der Flüssigkeit durch Auspressen getrennt und durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser und Sublimation gereinigt; sie erwies sich als Benzoësäure (in dem daraus dargestellten Silbersalz wurden 50,78 pC. Silberoxyd gefunden). Die von der Benzoësäure abgeprefste Flüssigkeit enthielt neben etwas Benzoësäure hauptsächlich Essigsäure (in dem mittelst letzterer dargestellten Silbersalz wurden 69,14 pC. Silberoxyd gefunden).

Nach Schweizer's Ansicht ist die Essigsäure in dem Spindelbaumöl an Glyceryloxyd gebunden, in einer fettartigen Verbindung, enthalten. Dagegen betrachtet er es als wahrscheinlich, dafs die Benzoësäure in dem Oel frei, nur aufgelöst, enthalten sey.

Ueber Oenanthäther und Oenanthsäure.

Pelouze und Liebig *) zeigten 1836, dafs in dem Weine eine zusammengesetzte Aetherart enthalten ist, die sie als Oenanthäther bezeichneten. Sie nahmen für diesen die Formel $C_{18}\ H_{18}\ O_{2}$ an, und bestimmten für das spec. Gewicht des Dampfs die Zahl 10,508, welche einer Condensation des Dampfs auf 2 Volume entspricht **). Sie stellten die in dieser Aetherart enthaltene Oenanthsäure dar, und nahmen für das Hydrat der Säure die Formel $C_{14}\ H_{14}\ O_{3}$, für die bei der Destillation desselben sich bildende wasserfreie Säure die Formel $C_{14}\ H_{12}\ O_{2}$ an.

*) Diese Annalen XIX, 241.

**) In dieser Abhandlung ist das Volum des Ballons, der zur Bestimmung der Dampfdichte diente, nicht angegeben; es betrug 74,5 Cubikcentimeter. Die damals geführte Rechnung beruhte auf der Annahme des Gay-Lussac'schen Ausdehnungscoëfficienten der Gase. Rechnet man mit der in neuerer Zeit hierfür festgestellten Zahl 0,00367, so erhält man als gefundene Dampfdichte 9,8.

Delffs *) hat zu zeigen gesucht, dafs die Oenanthsäure mit der von Redtenbacher und Lerch **) beschriebenen Pelargonsäure identisch sey, und dem Säurehydrat die Formel $C_{18}H_{18}O_4$, dem Aether die Formel $C_{22}H_{22}O_4$ zukomme. Er bezweifelte die von Pelouze und Liebig für den Oenanthäther gegebene Formel und Dampfdichte, weil die Condensation auf zwei Volume namentlich bei zusammengesetzten Aetherarten nicht vorzukommen pflege. Das kohlensaure, das oxalsaure Aethyloxyd u. a. zeigen indessen bei den gewöhnlich dafür angenommenen Formeln diese Condensation. Er fand seine Zweifel auch dadurch vermehrt, dafs für einzelne von Pelouze und Liebig dargestellte Salze auf 2 Aequivalente Basis 3 Aequivalente Säure enthalten sind, wenn für die letztere die von diesen Chemikern gegebene Formel angenommen wird.

Der von Delffs untersuchte Oenanthäther, welcher schon früher mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium rectificirt worden war, war gelblich und schwach sauer. Er begann bei 240° zu sieden; was bei 246 bis 250°, wo der Siedepunkt nur langsam stieg, überging, wurde besonders aufgefangen. Dieses Destillat wurde mit einer Lösung von kohlensaurem Natron geschüttelt, mit Chlorcalcium entwässert und wiederholt rectificirt. Die so erhaltene Flüssigkeit war farblos, vom spec. Gewicht 0,8725 bei 15°,5 (Pelouze und Liebig fanden für den Oenanthäther 0,862, Cahours für den Pelargonäther 0,86), hatte den Siedepunkt bei 332''' Barometerstand constant bei 224° (Pelouze und Liebig fanden den des Oenanthäthers bei 225 bis 230°, Cahours den des Pelargonäthers bei 216 bis 218°). Die Analyse ergab, verglichen mit den von Pelouze und Liebig erhaltenen Resultaten, wenn diese nach den neuern Bestimmungen der Atomgewichte umgerechnet werden :

---

*) Pogg. Ann. LXXXIV, 505.

**) Diese Annalen LIX, 52.

	gefunden					berechnet	
	Pelouze und Liebig			Delffs		$C_{18}H_{18}O_2$	$C_{22}H_{22}O_4$
Kohlenstoff	70,6	71,5	71,0	70,6	70,5	72,0	71,0
Wasserstoff	11,8	11,9	12,1	11,8	11,8	12,0	11,8
Sauerstoff	17,6	16,6	16,9	17,6	17,7	16,0	17,2
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0.

Die Dampfdichte bestimmte Delffs (bei 270°) zu 7,04; die nach der Formel $C_{22}H_{22}O_4$ und einer Condensation auf 4 Volume berechnete ist 6,45. Die Differenz leitet Delffs davon her, dafs die Dampfdichte nicht bei hinlänglichem Abstand von dem Siedepunkt genommen wurde, und dafs der bei dem Erkalten des Ballons darin condensirte Aether gelblich gefärbt war.

Durch die Zersetzung des Aethers mit concentrirter Kalilauge und Uebersättigen der Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure stellte Delffs die Säure dar, deren Eigenschaften im Allgemeinen er so fand, wie sie Pelouze und Liebig für die Oenanthsäure angaben. Ein damit bereitetes Silbersalz ergab :

	gefunden			berechnet	
Kohlenstoff	—	41,0	—	C_{18}	40,75
Wasserstoff	—	6,5	—	H_{17}	6,42
Sauerstoff	—	12,0	—	O_4	12,08
Silber	39,4	40,5	40,4	Ag	40,75
		100,0			100,00.

Ein bei 100° getrocknetes Barytsalz :

	gefunden		berechnet	
Oenanthsäure	66,16	66,11	$C_{18}H_{17}O_3$	66,22
Baryt	33,84	33,89	BaO	33,78
	100,00	100,00		100,00.

Pelouze's und Liebig's Analysen des Oenanthsäurehydrats ergeben, nach den neuen Atomgewichtsbestimmungen berechnet :

	gefunden			berechnet	
				$C_{14}H_{14}O_3$	$C_{18}H_{18}O_4$
Kohlenstoff	68,6	68,9	67,5	68,85	68,35
Wasserstoff	11,6	—	11,6	11,48	11,40
Sauerstoff	19,8	—	20,9	19,67	20,25
	100,0		100,0	100,00	100,00.

Den wichtigsten Punkt, in welchem die Oenanthsäure von Pelouze und Liebig und die Pelargonsäure verschieden sind, hat Delffs, aus Mangel an Material, nicht untersucht. Nach diesen Chemikern verändert sich das Oenanthsäurehydrat bei der Destillation; zuerst geht ein Gemenge von demselben mit Wasser über, dann wasserfreie Säure, welche einen höhern Schmelzpunkt hat und etwa 5 pC. Kohlenstoff mehr enthält, als das Hydrat. Nach Cahours *) hingegen destillirt das Pelargonsäurehydrat bei 260° unverändert über. In der Untersuchung dieses Umstandes liegt offenbar die Beantwortung der Frage, ob die von Pelouze und Liebig untersuchte Oenanthsäure wirklich mit Pelargonsäure identisch sey. Es waren namentlich die Beziehungen der wasserfreien Säure zu dem Hydrat, welche die von Pelouze und Liebig aufgestellte Formel annehmen liefsen.

Ueber Stearin, Cetin und Menschenfett.

Zur Trennung von Substanzen, welche sehr ähnliches chemisches Verhalten zeigen, ist, namentlich nach Chevreul's Vorgang, die partielle Lösung und die fractionirte Krystallisation vielfach benutzt worden.

Eine ähnliche Methode, solche Substanzen von einander zu scheiden, besteht darin, sie mit einer kleineren Menge eines Reagens, als zu ihrer vollständigen Fällung oder Bindung erforderlich ist, zu versetzen, wo dann selbst kleine Unterschiede

---

*) London Chem. Soc. Quarterly Journal III, 240.

in der Verwandtschaft jener Substanzen zu dem Lösungsmittel oder einem in dem Reagens enthaltenen Körper sich geltend machen, und eine jener Substanzen vorzugsweise gefällt oder gebunden wird. Fractionirte Fällung wurde angewendet, Chlor von Brom, arsensaures Eisenoxyd von arsensaurem Kobaltoxydul zu trennen, und in mehreren Fällen ähnlicher Art. Das Princip der fractionirten Fällung fand selbst fabrikmäfsige Benutzung; auch in Untersuchungen in der organischen Chemie fand es Anwendung, und schon Chevreul kannte diefs Princip und erläuterte die Benutzung desselben. Die *partielle Bindung* wurde zur Trennung ähnlicher flüchtiger Säuren (Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure u. a.) mit Erfolg benutzt.

Heintz *) betrachtet das Princip, chemisch ähnliche Substanzen durch fractionirte Fällung zu trennen, als neu, und

---

*) „Ueber eine neue allgemeine Trennungsmethode solcher Körper, welche sich in ihren Eigenschaften sehr nahe stehen" in Pogg. Ann. LXXXIV, 221. — In dem Eingang zu dieser Abhandlung bemerkt Herr Heintz: „Man sollte daher kaum glauben, dafs es jetzt noch „möglich ist, eine in ihrem Principe gänzlich neue Methode "(der „Analyse)" zu ersinnen. Dennoch ist diefs der Fall. Ein Beispiel „liefern die neuen Methoden, den Harnstoff quantitativ zu bestim-„men, welche von mir "(Ragski)", Bunsen und Millon ange-„geben worden sind und deren Eigenthümlichkeit darin besteht, dafs „nicht die Eigenschaften der Substanz selbst, nicht die einer Verbin-„dung, sondern die eines Zersetzungsproducts benutzt werden, um „sie ihrer Menge nach zu bestimmen."

Herr Heintz ist in einem seltsamen Irrthum befangen; er schöpft seine Ideen aus den Versuchen Anderer, und wenn ihm die Verfahrungsweise dieser Andern, welche, wie sich von selbst versteht, Ausflüsse ihrer Ideen sind, recht klar geworden und zum Bewufstseyn gekommen ist, so hält er diese Ideen für neu und für sein Eigenthum. Das Princip, auf welches sich seine Methode, den Harnstoff zu bestimmen, gründet, ist so alt wie die Analyse selbst. Die Menge von Zucker bestimmen wir in einer zuckerhaltigen Flüssigkeit nach dem Vorgang von Döbereiner seit 25 Jahren aus der Menge der bei der Gährung entwickelten Kohlensäure, die Menge der Chromsäure in einem Mineral aus der Menge des beim Glühen des Quecksilbersalzes rückbleibenden Chromoxyds, die Salpetersäure

empfiehlt es namentlich zur Trennung fester fetter Säuren. Zu dem Ende soll man das Gemenge derselben in so viel Alkohol lösen, dafs sich selbst bei 0° Nichts ausscheidet, zu der siedenden alkoholischen Lösung so viel von einer siedenden alkoholischen Lösung von krystallisirtem Bleizucker setzen, dafs etwa

---

aus der Menge des durch Desoxydation entwickelten Salpetergases; aus der bekannten Menge eines Zersetzungsproductes erschliefsen wir die Quantität des Körpers, der es geliefert hat.

Herr Heintz fährt fort: »Allein eine Methode zu ersinnen, um »Stoffe, deren Verbindungen ebensowohl als sie selbst sich gegen »Lösungsmittel und in ihren übrigen Eigenschaften äufserst nahe »stehen und die keine chemische Verwandtschaft zu einander haben, »von einander zu trennen, ist der neuesten Zeit vorbehalten geblieben. »Liebig war der erste, der sie in Anwendung brachte, ohne jedoch »auf die Neuheit des ihr zu Grunde liegenden Princips und die äufserst »allgemeine Anwendbarkeit desselben in etwas veränderter Form auf»merksam zu machen, ja selbst ohne es bestimmt auszusprechen, dafs »der Grad der chemischen Verwandtschaft eine wesentliche Rolle bei »derselben spiele.«

Meine Methode, eine Anzahl von flüchtigen Säuren von einander zu trennen, führte Herrn Heintz auf das Verständnifs der allgemein üblichen Methode, durch Benutzung der ungleichen chemischen Eigenschaften verschiedener Substanzen Scheidungen hervorzubringen. Ich mufs dagegen protestiren, wenn mir jemand die Meinung unterlegen wollte, ich habe in der erwähnten Trennungsmethode ein neues Princip der Scheidung in Anwendung gebracht. Herr Heintz meint, ich habe ziemlich ohne Bewufstseyn gehandelt und nur er habe eigentlich den Kern der Sache erkannt. Die Methode der partiellen Fällungen hat schon vor länger als 20 Jahren Berzelius bei der Bestimmung der Atomgewichte des Jods und Broms, ganz in der Weise sogar, wie diefs Herr Heintz bei den fetten Säuren ausführt, angewendet; es ist diese Methode im Princip die nämliche, die bei der Scheidung durch Krystallisationen in Anwendung ist, wo wir die ungleiche Löslichkeit in einem Lösungsmittel als Scheidungsmittel benutzen. Was wir ungleiche Grade der chemischen Verwandtschaft nennen, äufsert sich wesentlich in der Erscheinung des Ausscheidens im unlöslichen Zustand oder der Verflüchtigung. Herrn Heintz' Methode, welche derselbe irriger Weise für neu hält, ist auch auf die ungleiche Löslichkeit verschiedenartiger Bleisalze gegründet. Diese Methode ist übrigens schon in Stuart Mill's Logik unter dem Namen der »Methode der Rückstände« übergegangen. *J. L.*

nur die Hälfte der Säuren an Bleioxyd gebunden werden kann (bei den meisten fetten Säuren ist etwa ⅓ so viel Bleizucker, als das Gemenge der Säuren wiegt, zuzusetzen), einen schon bei der Siedehitze etwa entstehenden Niederschlag durch einige Tropfen Essigsäure wieder auflösen, und erkalten lassen; nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit von dem entstandenen Niederschlag durch Filtriren und Auspressen getrennt, die Säuren aus beiden abgeschieden und untersucht; sind ihre Eigenschaften verschieden, so wird jede der beiden Säureportionen wieder in derselben Weise behandelt, bis man Säuren erhält, die bei ebensolcher partieller Fällung nicht mehr Säuren von ungleichen Eigenschaften ergeben. Die Reinigung der einzelnen Säuren wird dann durch wiederholtes Umkrystallisiren vollendet.

Stearin. — Durch wiederholtes Umkrystallisiren von Hammeltalg aus Aether erhielt Heintz einen Körper, dessen Schmelzpunkt bei 62° lag und durch weiteres Umkrystallisiren nicht mehr erhöht werden konnte. Dieses Stearin ergab bei der Analyse 76,74 pC. Kohlenstoff und 12,42 pC. Wasserstoff; die daraus dargestellte fette Säure war nicht reine Stearinsäure, sondern sie hatte ihren Schmelzpunkt schon bei 64°. Bei fractionirter Fällung derselben mit essigsaurem Bleioxyd fand sich, dafs die in der Flüssigkeit noch enthaltene fette Säure bei 56°, die aus dem ausgeschiedenen Bleisalz isolirte Säure aber bei 67° schmolz. Heintz schliefst demgemäfs, dafs das sogenannte reine, bei 61 bis 62° schmelzende Stearin ein Gemenge zweier oder mehrerer Glycerin enthaltenden Fette sey *).

---

*) In Beziehung auf die Zusammensetzung des Stearins aus Hammeltalg hat Herr Heintz unstreitig Recht, Herrn Arzbächer zu tadeln, dafs er die Analysen von Lecanu und Chevreul nicht nach dem jetzt geltenden Kohlenstoffatomgewicht umgerechnet hat, aber er hätte zu seinen Schlüssen in Beziehung auf die Uebereinstimmung der vorhandenen Analysen des Stearins aus Hammeltalg kommen können, ohne eine neue Verbrennung vorzunehmen. Die Untersuchung des

Cetin. — Durch häufiges Umkrystallisiren von Wallrath aus Aether erhielt Heintz ein Cetin, dessen Schmelzpunkt bei 53°,5 lag, während sonst 49 bis 49°,5 für den Schmelzpunkt des Cetins angegeben wird. Diese Substanz enthielt 80,03 pC. Kohlenstoff und 13,25 pC. Wasserstoff. Bei der Verseifung von Cetin, welches bei 49° schmolz, erhielt er keine merkliche Spur von Glycerin; die von dem gleichzeitig gebildeten Aethal getrennte fette Säure erwies sich bei der eben angegebenen partiellen Fällung mit essigsaurem Bleioxyd als ein Gemenge mehrerer Säuren, sofern in dem Bleiniederschlag eine Säure von 54° Schmelzpunkt enthalten war, in der Flüssigkeit eine Säure von 45°,5 Schmelzpunkt. Die Verseifung des Wallraths gelang leicht durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung.

Menschenfett. — Ueber die Zusammensetzung des Menschenfetts hat Heintz *) ausführlichere Untersuchungen angestellt.

Die fetten Säuren, wie sie nach Zersetzung der mit Menschenfett bereiteten Seife als weiche Masse erhalten werden, wurden möglichst ausgeprefst, das Rückbleibende in dem dritten Theil des Gewichts an siedendem Alkohol gelöst, die bei möglichst niedriger Temperatur erstarrte Masse wiederum ausgeprefst, und diefs Verfahren wiederholt, bis in den rückständigen festen Säuren keine Spur von Oelsäure aufzufinden war. Dieses Gemenge fester Säuren wurde durch wiederholte fractionirte Fällung mit essigsaurem Bleioxyd zerlegt, und vier verschiedene feste Säuren daraus erhalten.

Die erste dieser festen Säuren, welche am leichtesten mit Bleioxyd verbunden niederfällt, ist in nur sehr geringer Menge

Stearins aus Ochsentalg konnte allein entscheiden, ob Arzbächer's Schlüsse hinsichtlich einer Verschiedenheit der Zusammensetzung der beiden Stearine richtig seyen oder nicht, und seine Analysen des Ochsentalgstearins behalten nach wie vor ihre Gültigkeit. *J. L.*

*) Pogg. Ann. LXXXIV, 238.

vorhanden; aus etwa 2½ Pfund Menschenfett wurden nur etwa 0,2 Gramm im anscheinend reinen Zustand erhalten. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirte sie in kleinen durchsichtigen und perlmutterglänzenden Krystallblättchen; nach dem Schmelzen erstarrte sie eigenthümlich schuppig krystallinisch. Ihr Schmelzpunkt lag bei 69°, und bei nochmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol wurde derselbe nicht erhöht. Ihre Analyse führte zu der Formel C_{36} H_{36} O_4.

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	75,84	C_{36}	76,06
Wasserstoff	12,70	H_{36}	12,68
Sauerstoff	11,46	O_4	11,26
	100,00		100,00.

Heintz hält es für wahrscheinlich, dafs diese Säure mit der von Francis *) in dem Fett der Kokkelskörner entdeckten *Stearophansäure* identisch sey.

Die zweite Säure, welche nächst der eben erwähnten am leichtesten mit Bleioxyd verbunden niederfällt, wird von Heintz als *Anthropinsäure* bezeichnet. Aus 2½ Pfund Menschenfett wurde nur etwa 1 Gramm reiner Anthropinsäure erhalten. Sie krystallisirt im reinen Zustand aus der alkoholischen Lösung in schönen breiten perlmutterglänzenden Blättchen, schmilzt bei 56 bis 56°,2, und erstarrt beim Erkalten zu schönen glänzenden blättrigen Krystallen. Die alkoholischen Lösungen ihrer Alkalisalze erstarren beim Erkalten zu einer opalisirenden Gallerte; Erd- und Metallsalze bringen in den Lösungen derselben unlösliche Niederschläge hervor. Heintz betrachtet die Zusammensetzung dieser Säure noch nicht als aufser Zweifel gestellt; seine Analysen gaben für die freie Säure C_{34} H_{32} O_4, für das Silbersalz AgO, C_{34} H_{31} O_3, für das bei 100° getrocknete Barytsalz BaO, C_{34} H_{31} O_3 + HO :

*) Diese Annalen XLII, 254.

	Freie Säure			Silbersalz			Barytsalz	
	gef.	ber.		gef.	ber.		gef.	ber.
C_{34}	75,99	76,12	C_{34}	53,87	54,41	C_{34}	59,23	59,24
H_{32}	12,40	11,94	H_{31}	8,47	8,27	H_{32}	9,35	9,29
O_4	11,61	11,94	O_4	8,78	8,54	O_4	9,03	9,29
	100,00	100,00	Ag	28,88	28,78	BaO	22,39	22,18
				100,00	100,00		100,00	100,00.

Heintz hält er für möglich, dafs diese Säure mit der von Luck *) aus dem Oel von Madia sativa dargestellten Madiasäure übereinstimme.

Die dritte Säure ist *Margarinsäure.* Heintz erhielt sie nach mehrfachem Umkrystallisiren der sie hauptsächlich enthaltenden Portion der fetten Säuren aus Alkohol in feinen schuppigen Kryställchen, die geschmolzen zu glänzenden durch einander gewobenen Nadeln erstarrten und deren Schmelzpunkt genau bei 60° lag.

	Freie Säure				Barytsalz	
	gefunden		berechnet		gefunden	berechnet
C_{34}	75,40	75,51	75,55	C_{34}	60,18	60,46
H_{34}	12,70	12,59	12,59	H_{33}	9,71	9,77
O_4	11,90	11,90	11,86	O_3	7,38	7,12
	100,00	100,00	100,00	BaO	22,73	22,65
					100,00	100,00.

Die vierte Säure endlich ist *Palmitinsäure;* sie wird am spätesten durch essigsaures Bleioxyd aus der kochenden Lösung des Säuregemenges niedergeschlagen, sie scheint in gröfsester Menge in dem Menschenfett enthalten zu seyn. Sie schmilzt genau bei 62°, und erstarrt beim Erkalten zu perlmutterähnlich glänzenden, undeutlich, wie es scheint blättrig, krystallisirten Massen. In büschelförmig vereinigten Nadeln krystallisirt sie bei langsamem Erkalten nach dem Schmelzen, wenn sie eine ge-

*) Diese Annalen LIV, 124.

ringe Menge Margarinsäure beigemischt enthält. Aus der alkoholischen Lösung sich abscheidend bildet sie kleine weiſse Schüppchen :

	Freie Säure					Silbersalz			Barytsalz	
	gefunden			ber.		gef.	ber.		gef.	ber.
C_{32}	74,85	74,88	74,95	75,00	C_{32}	52,58	52,91	C_{32}	59,22	59,37
H_{32}	12,50	12,51	12,53	12,50	H_{31}	8,52	8,54	H_{31}	9,62	9,59
O_4	12,65	12,61	12,52	12,50	O_4	9,20	8,82	O_3	7,72	7,42
	100,00	100,00	100,00	100,00	Ag	29,70	29,73	BaO	23,44	23,62
						100,00	100,00		100,00	100,00.

Heintz hält die von Varrentrapp *) durch Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf Oelsäure erhaltene Säure (Olidinsäure) für identisch mit der Palmitinsäure.

Auch den flüssigen Theil des Menschenfetts hat Heintz untersucht. Der nach Gottlieb's **) Methode dargestellte ölsaure Baryt enthielt mehr Baryt, als der von diesem letztern Chemiker aufgestellten Formel entspricht; Heintz erhielt 22,2 bis 22,5 pC. Baryt, und dem entsprechend bei der Elementaranalyse zu wenig Kohlenstoff. Bei wiederholtem Auskochen dieses ölsauren Baryts mit so wenig Alkohol, daſs immer nur ein Theil des Salzes darin gelöst wurde, enthielt der Rückstand immer mehr Baryt, zuletzt 22,7 pC. Aether entzog jenem unreinen ölsauren Baryt ein Barytsalz, welches 27 bis 28 pC. Baryt enthielt; der zurückbleibende reine ölsaure Baryt ergab die von Gottlieb aufgestellte Zusammensetzung :

	gefunden	berechnet
C_{36}	61,55	61,82
H_{33}	9,54	9,44
O_3	6,94	6,87
BaO	21,97	21,87
	100,00	100,00.

*) Diese Ann. XXXV, 210.

**) Daselbst LVII, 33.

Der flüssige Theil des Menschenfetts besteht demnach im Wesentlichen aus Oleïn, dem aber eine geringe Menge eines andern flüssigen Fetts beigemengt ist, welches sich von ersterem dadurch unterscheidet, dafs die daraus durch Verseifung erhaltene Säure ein Barytsalz liefert, welches in Alkohol schwerer löslich ist als der ölsaure Baryt, in Aether dagegen löslicher ist, und viel mehr Baryt enthält.

Wenn man Menschenfett im Winter bei einer um 0° schwankenden Temperatur lange stehen läfst, das flüssige Fett von dem abgeschiedenen festen Theile trennt, ersteres bis zum nächsten Winter sich selbst überläfst und es dann von neuem längere Zeit hindurch einer so niederen Temperatur aussetzt, so wird wiederum ziemlich viel eines festen Fettes abgesondert; und der davon getrennte flüssige Theil zeigt im nächsten Winter wieder dieselbe Erscheinung, Absonderung von festem Fett. Es beruht diefs nicht auf einer Umwandlung des Oleïns zu Margarin, sondern Heintz fand, dafs dieses feste Fett, durch Auspressen und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, sich in kochender verdünnter Lösung von kohlensaurem Natron in Wasser leicht löst. Wird also Menschenfett in lose verstopften Gefäfsen lange Zeit sich selbst überlassen, so mufs eine allmälige Zersetzung des Glycerins eintreten und die fetten Säuren des Fettes müssen frei werden; diese sind schwerer löslich im flüssigen Theile, als das unzersetzte Fett, und veranlassen jene wiederholte Ausscheidung.

Ueber die Aether und die Amide einiger nicht flüchtigen organischen Säuren.

Demondesir*) hat Versuche über die Darstellung einiger Aetherarten nicht flüchtiger organischer Säuren angestellt, und

*) Compt. rend. XXXIII, 227.

vorläufig die Resultate mitgetheilt. Seine Darstellungsmethode besteht darin, die Aetherificirung durch Salzsäuregas zu bewirken, die Flüssigkeit mit kohlensaurem Alkali zu neutralisiren, die gebildete Aetherart mit gewöhnlichem Aether auszuziehen, sie durch Erwärmen oder im luftleeren Raume von Aether, Weingeist oder Holzgeist und Wasser zu befreien, und durch nochmaliges Lösen in ganz reinem Aether und Verdunsten des letztern zu reinigen. Die Aetherarten, welche aus Weingeist oder Holzgeist und Weinsäure, Traubensäure und Aepfelsäure entstehen, seyen flüssig, zersetzen sich fast vollständig bei der Destillation, und mischen sich mit Wasser in allen Verhältnissen; nur der Aepfelsäureäther mache in letzterer Beziehung eine Ausnahme, löse sich aber auch reichlich in Wasser. Für solche Aetherarten sey somit die gewöhnliche Art der Darstellung und Reinigung durch Destillation oder durch Waschen unbrauchbar; für andere Aetherarten gebe sie viel geringere Ausbeute, als das neue Verfahren. Nach dem letztern lassen sich aus 250 Gramm Citronsäure 200 Gramm Citronsäureäther darstellen.

Bei der Darstellung der neutralen Aetherarten der Citronsäure und der Aepfelsäure bilden sich aufserdem immer auch saure Aetherarten (Aethersäuren). Die Aepfelsäure bilde Aetheräpfelsäure und Methylätheräpfelsäure, deren Kalksalze in Alkohol löslich seyen. Die Citronsäure bilde mit Alkohol mindestens Eine Säure von demselben Character. Unter den Verbindungen aus Citronsäure und Holzgeist sey die neutrale Aetherart merkwürdig durch ihre Beständigkeit und schöne Krystallisation; die Zweifachmethyl-Aethercitronsäure (acide citrobiméthylique) sey sehr leicht darzustellen; die Einfachmethyl-Aethercitronsäure (acide citromonométhylique) bilde sich zugleich mit der vorhergehenden Säure in verschiedenen Verhältnissen, und könne sowohl von dieser als von der Citronsäure dadurch getrennt werden, dafs ihr Kalksalz in Wasser sehr löslich und in Alkohol unlöslich sey, während das Kalksalz der Zweifach-

methyl-Aethercitronsäure sich in Alkohol leicht löse. — Alle diese Aethersäuren entstehen leicht durch directe Einwirkung der ursprünglichen Säuren auf den Alkohol oder den Holzgeist.

Bei gemäſsigter Einwirkung alkoholischer Ammoniakflüssigkeit auf Weinsäureäther entstehe *Tartramethan* oder *Tartraminsäureäther*, der bei vorsichtiger Zersetzung durch Alkalien die in Wasser und in Alkohol leicht lösliche *Tartraminsäure* ergebe. Bei länger andauernder Einwirkung des Ammoniaks gehe das Tartramethan in *Tartramid* über. — Bei gleicher Behandlung der Aetherarten der Citronensäure entstehe auſser mehreren intermediären Zersetzungsproducten als Endproduct das *Citramid*. — Endlich gebe der Aepfelsäureäther unter denselben Umständen *Malamid* (Amid der Aepfelsäure), welches dieselbe Zusammensetzung wie das Asparagin besitze und damit identisch zu seyn scheine. — Diese drei Amide seyen in kaltem Wasser wenig löslich und geben regelmäſsig ausgebildete Krystalle.

Die Aether und die Amide der Weinsäure und der Aepfelsäure wirken auf das polarisirte Licht, in besonders bemerkenswerthem Grade das Tartramid.

Ueber das Ricinolamid und die Darstellung des Caprylalkohols.

J. Bouis *) hat über diesen Gegenstand Versuche angestellt, welche indeſs bis jetzt noch nicht vollständig, sondern nur den Resultaten nach bekannt geworden sind.

Wird das Ricinusöl mit alkoholischer Ammoniakflüssigkeit oder einfach mit wässerigem Ammoniak zusammengebracht, so bildet sich allmälig eine feste Verbindung, welche Bouis als

---

*) Compt. rend. XXXIII, 141.

das Amid der Ricinolsäure betrachtet und *Ricinolamid* nennt. Diese Verbindung ist weifs, krystallisirt in Warzen, schmilzt bei 66°, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether. Sie brennt mit stark rufsender Flamme. In der Kälte wirkt Kali nicht darauf ein; in der Hitze wird durch concentrirte Kalilösung Ammoniak ausgetrieben und ricinölsaures Kali gebildet. Säuren zersetzen das Ricinolamid in der Kälte unter Abscheidung von Ricinölsäure und Bildung eines Ammoniaksalzes der angewendeten Säure. Die Zusammensetzung des Ricinolamids ist $C_{36}H_{35}NO_4$, ricinölsaures Ammoniak *minus* Wasser. Die bei der Verseifung gebildete Ricinölsäure hat die Zusammensetzung $C_{36} H_{34} O_6$, welche durch die Analysen des Silbersalzes und des Barytsalzes bestätigt wurde.

Bei der Einwirkung des Kalis auf Ricinolamid bilden sich indefs auch secundäre Producte. Das Aetzkali wirkt erst ein, wenn es, nach Verlust von Wasser, zu schmelzen beginnt; dann bildet sich zugleich eine flüchtige Flüssigkeit und es entwickelt sich Wasserstoffgas. Behandelt man alsdann die Masse mit Wasser und zersetzt mit Salzsäure, so scheiden sich zwei Säuren aus, eine flüssige und eine feste, welche letztere Fettsäure ist. Diese wurde in weifsen Blättchen krystallisirt erhalten; sie schmolz bei 127° und ergab die Zusammensetzung $C_{20}H_{18}O_8$. Fettsäure bildet sich auch bei Destillation von Ricinölsäure oder ricinölsaurem Kali mit sehr concentrirtem Kali, oder wenn man geradezu sehr concentrirtes Kali auf Ricinusöl einwirken läfst. Dabei bildet sich zugleich, anscheinend in constanter Menge (etwa $^1/_8$ des Gewichts des angewandten Ricinusöls), die erwähnte flüchtige Flüssigkeit.

Diese flüchtige Flüssigkeit ist durchsichtig, ölartig, macht auf Papier einen Fleck wie die ätherischen Oele, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure; sie riecht aromatisch und angenehm, sie verbrennt mit schöner weifser Flamme. Das specifische Gewicht ist 0,823 bei 19°; sie siedet

ohne Zersetzung bei 180° bei 760mm Barometerstand. Ihre Zusammensetzung ist $C_{16}H_{18}O_2$; ihre Dampfdichte wurde = 4,50 gefunden, entsprechend einer Condensation auf 4 Volum., wonach sich 4,49 für die Dampfdichte berechnet.

Ihrer Zusammensetzung nach ist diese Flüssigkeit die der Caprylsäure entsprechende Alkoholart; auch ihr sonstiges Verhalten stellt sie in die Reihe der Alkohole.

Schwefelsäure löst den Caprylalkohol, und es entsteht eine Säure, deren Barytsalz und Kalksalz in Wasser löslich und krystallisirbar sind. Bei höherer Temperatur bildet sich durch Einwirkung der Schwefelsäure ein mit dem ölbildenden Gas und dem Amylen isomerer Kohlenwasserstoff, welcher sehr flüssig und leichter als Wasser ist, mit schöner Flamme brennt und ohne Zersetzung bei 125° siedet. Die Zusammensetzung dieses Kohlenwasserstoffs ist $C_{16}H_{16}$, die gefundene Dampfdichte ist = 3,90, die berechnete 3,86, einer Condensation auf 4 Volume entsprechend.

Bei Einwirkung von geschmolzenem Chlorzink bilden sich mehrere isomere Kohlenwasserstoffe von verschiedener Condensation, vorzugsweise aber der flüchtigste, welcher bei 125° siedet, die Dampfdichte 3,82 ergab und mit dem bei Einwirkung der Schwefelsäure sich bildenden identisch ist.

Chlorcalcium löst sich in dem Caprylalkohol, und bildet damit schöne durchsichtige Krystalle, welche durch die Einwirkung der Wärme oder des Wassers in Chlorcalcium und Caprylalkohol zerlegt werden. Diese Verbindung ist in der Wärme weniger löslich als in der Kälte.

Die Einwirkung der Salpetersäure ist je nach dem Concentrationsgrad der Säure verschieden; mit verdünnter Säure liefs sich der Caprylalkohol vollständig in eine flüssige flüchtige Säure umwandeln, aber bei anhaltender Einwirkung der Salpetersäure bildeten sich Pimelinsäure, Lipinsäure, Bernsteinsäure und Buttersäure.

Die Essigsäure und die Salzsäure verwandeln den Caprylalkohol in Aetherarten, welche einen aromatischen Geruch nach Früchten haben, und durch die Einwirkung von Kali zu Caprylalkohol und der angewendeten Säure zerfallen.

Aetzkalk zersetzt in der Hitze den Caprylalkohol, unter Entwicklung von Wasserstoff und gasförmigen Kohlenwasserstoffen. Kali-Kalk oder Natron-Kalk wirkt bei 250° auf den Caprylalkohol nicht ein; bei höherer Temperatur entwickelt sich Wasserstoffgas und eine flüchtige Säure bleibt mit dem Kali verbunden.

Die Bildung des Caprylalkohols erklärt sich leicht nach folgender Gleichung:

Ricinölsäure — fettsaures Kali — Caprylalkohol

$$C_{36}H_{34}O_6 + 2\,(KO, HO) = 2\,KO, C_{20}H_{18}O_6 + C_{16}H_{18}O_2 + 2\,H.$$

In einer anderen, fast genau gleichzeitigen Mittheilung *) über Bouis' Untersuchungen finden sich wesentlich verschiedene Angaben. Hiernach wäre die flüchtige Flüssigkeit, welche sich gleichzeitig mit Fettsäure bei Einwirkung von Kali auf Ricinölsäure bildet, nicht Caprylalkohol $C_{16}H_{18}O_2$, sondern *Oenanthylalkohol* $C_{14}H_{16}O_2$; der Kohlenwasserstoff, welcher sich daraus durch Einwirkung von Schwefelsäure bilde, habe die Zusammensetzung $C_{14}H_{14}$, und die beobachtete Dampfdichte 3,40 (die berechnete 3,38). Sonst stimmen die Angaben in dieser Mittheilung mit den oben angeführten überein.

Ueber die bei Destillation des Holzes sich erzeugenden flüchtigen Oele, welche leichter sind als Wasser.

Völckel **) hat die Oele untersucht, welche bei der Destillation des Holztheers zuerst übergehen und leichter sind als

*) Institut 1851, 258.

**) Pogg. Ann. LXXXII, 496.

Wasser. Das rohe Oel ist gelblich und bräunt sich beim Aufbewahren. Es wurde mit Wasser destillirt und dann für sich fractionirter Destillation unterworfen. Bei 70° fing das Sieden an, bei 75 bis 130° ging nur wenig über, mehr bei 130 bis 160° und der Rest bei 160 bis 205°.

Das bei 75 bis 130° Uebergehende wurde mit Wasser gewaschen und mit concentrirter Kalilösung geschüttelt; dann destillirt zeigte es indefs noch gelbliche Färbung. Farblos wurde es dadurch erhalten, dafs es mit alkoholischer Kalilösung gemischt und nach längerer Einwirkung derselben unter Zusatz von Wasser abdestillirt wurde; wenn der gröfste Theil des Alkohols übergegangen ist, erhält man es farblos und von angenehmem ätherartigem Geruch. Das farblose Oel wurde durch Waschen mit schwefelsäurehaltigem und dann mit reinem Wasser von Weingeist und Spuren von Ammoniak und einer flüchtigen organischen Basis befreit, mit Chlorcalcium entwässert und fractionirt destillirt. Die ätherartigen riechenden Destillate ergaben:

Uebergegangen bei	105 bis 110°		110 bis 120°		120 bis 130°
Spec. Gew.	0,841		0,846		0,851
Kohlenstoff	78,18	77,99	80,45	80,17	82,25
Wasserstoff	8,95	8,88	8,95	8,97	9,22
Sauerstoff	12,87	13,13	10,60	10,86	8,53
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Das Oel ist ein Gemenge, dessen einzelne Bestandtheile sich nicht trennen liefsen. Völckel hebt hervor, dafs in den verschiedenen Portionen das Verhältnifs des Kohlenstoffs zum Wasserstoff sich gleich bleibt, nach dem Aequivalentverhältnifs 3 C : 2 H. Dieses findet sich auch bei den Theilen des Oels, welche erst bei höheren Temperaturen übergingen.

Das bei 130 bis 160° Uebergehende wurde in gleicher Weise bearbeitet, und ergab nach der fractionirten Destillation die Resultate:

Uebergegangen bei	130 bis 140°	140 bis 150°	150 bis 160°
Spec. Gew.	0,853	0,857	0,865
Kohlenstoff	83,72	84,21	84,97
Wasserstoff	9,37	9,55	9,86
Sauerstoff	6,91	6,24	5,37
	100,00	100,00	100,00.

Das bei 160 bis 205° Uebergehende liefs sich durch Behandeln mit alkoholischer Kalilösung allein nicht mehr farblos erhalten, wohl aber, wenn es zuletzt über Stücke von festem Aetzkali destillirt wurde. Nach der fractionirten Destillation ergaben sich die Resultate :

Uebergegangen bei	160 bis 175°	175 bis 190°	190 bis 205°
Spec. Gew.	0,867	0,871	0,877
Kohlenstoff	85,55	85,61	85,90
Wasserstoff	9,70	9,70	9,73
Sauerstoff	4,75	4,69	4,37
	100,00	100,00	100,00.

Die bei 160 bis 205° übergehenden Oele werden durch concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure viel weniger heftig angegriffen, als die bei niedrigerer Temperatur überdestillirten. Durch wiederholtes Schütteln des bei 160 bis 205° übergehenden Oels mit allmälig zugesetzter Schwefelsäure, bis sich diese nicht mehr färbte, Waschen des dann von der Schwefelsäure abgezogenen Oels mit Wasser, Destilliren mit Wasser und Entwässern erhielt Völckel ein klares farbloses Oel, dessen Siedepunkt von 155 bis 205° stieg; die bei fractionirter Destillation erhaltenen Portionen ergaben :

Uebergegangen bei	150 bis 160°	160 bis 170°	170 bis 180°	180 bis 190°	190 bis 205°
Spec. Gew.	0,864	0,867	0,871	0,877	0,881
Kohlenstoff	89,60	89,72	89,99	89,66	89,83
Wasserstoff	10,21	10,13	9,99	10,25	10,25
	99,81	99,85	99,98	99,91	100,08.

Die Zusammensetzung dieser Flüssigkeiten stimmt mit der Formel $C_8 H_2$, nach welcher sich 90,00 pC. Kohlenstoff und 10,00 Wasserstoff berechnen.

Völckel ist der Ansicht, dafs die bei der Destillation des Holzes sich erzeugenden flüchtigen Oele, welche leichter als Wasser sind, obgleich ihre Anzahl unstreitig sehr bedeutend sey, doch in ihrer Zusammensetzung eine grofse Uebereinstimmung zeigen; es seyen nämlich theils Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_3 H_2$, theils Sauerstoffverbindungen dieser Kohlenwasserstoffe. Letztere werden durch die Einwirkung der Schwefelsäure vorzugsweise zersetzt. Er sucht nachzuweisen, wie sich jene Kohlenwasserstoffe und ihre Sauerstoffverbindungen als Zersetzungsproducte der Essigsäure betrachten lassen.

Bei der Sättigung des Holzessigs mit Kalk scheidet sich brenzliches Oel ab; den Theil desselben, der über 100° übergeht, fand Völckel identisch mit den vorstehend beschriebenen flüchtigen Oelen.

Ueber die im rohen Holzgeist enthaltenen Körper.

Völckel *) hat auch die im rohen Holzgeist enthaltenen Körper untersucht, welche sich nur schwierig oder gar nicht mit Chlorcalcium verbinden. Dieser Theil des rohen Holzgeists wurde von L. Gmelin als Lignon bezeichnet, von Schweizer und Weidmann **) als hauptsächlich aus zwei Substanzen, Xylit und Mesit, bestehend betrachtet.

Völckel reinigte den rohen Holzgeist durch einmalige Destillation, unter Absonderung des zuletzt übergehenden, sich

*) Pogg. Ann. LXXXIII, 272 und 557.

**) Diese Ann. XXXVI, 305.

mit Wasser schwach trübenden Theils. Das Destillat wurde wiederholt mit Chlorcalcium behandelt und im Wasserbade abdestillirt. So wurde eine klare farblose Flüssigkeit erhalten, deren Siedepunkt von 55 auf 120° stieg. Das bei 55 bis 71° Uebergehende, etwa ²/₃ der ganzen Flüssigkeit, ist im Folgenden mit *A* bezeichnet; das bei 71 bis 120° Uebergehende mit *B*.

Die Flüssigkeit *A* zeigte im Allgemeinen die Eigenschaften, welche dem Xylit nach Schweizer und Weidmann zukommen. Sie hatte indefs keinen constanten Siedepunkt; es gelang nicht, durch die Einwirkung von Chlorcalcium eine Verbindung, die nur Xylit enthielte, und aus dieser reinen Xylit darzustellen. Schweizer und Weidmann's Xylit ist nach Völckel ein Gemenge von essigsaurem Methyloxyd, Aceton und einem mit dem Aceton gleich zusammengesetzten Körper, welchen letztern er einstweilen als Xylit bezeichnet. Das bei fractionirter Destillation der Flüssigkeit *A* bei 55 bis 65° Uebergehende zerfällt nämlich bei Destillation über Kalkhydrat theilweise zu Essigsäure und Holzgeist; das hiervon Getrennte hat gereinigt die Zusammensetzung des Acetons, aber einen von 55 bis 60° schwankenden Siedepunkt, was Völckel durch die Beimengung von Xylit erklärt. Letztern glaubt er durch vielfaches Umdestilliren des bei 61 bis 70° Uebergehenden rein erhalten zu haben; er erhielt eine farblose brennbare Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch und brennendem Geschmack, von 0,805 spec. Gew., die zwischen 61 und 62° vollständig überdestillirte, sich mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischte und aus der wässerigen Lösung durch Zusatz von Chlorcalcium oder von Alkali wieder ausgeschieden wurde; er nimmt einstweilen dafür die Formel $C_{12}H_{12}O_4$ an. Diese Flüssigkeit verbindet sich nur schwierig mit Chlorcalcium, die unreine viel leichter. Mit festem Aetzkali zersetzt sich der reine Xylit nur langsam; nach längerer Einwirkung einer gröfseren Menge Kalis entstehen, wie Völckel übereinstimmend mit Schweizer und Weidmann

fand, nach einander drei verschiedene Substanzen: Xylitnaphta, Xylitöl und Xylitharz, letzteres besonders bei Zutritt von Luft. Die Xylitnaphta geht bei 110 bis 120° über, und Völckel stellt für sie die Formel $C_{12} H_{11} O_3$ auf; dem Xylitöl, welches über 200° siedet, giebt er die Formel $C_{12} H_9 O$. Beide Substanzen entstehen nach ihm aus Xylit durch das Austreten von Wasser. Dieselben Zersetzungsproducte bilden sich durch die Einwirkung concentrirter Schwefelsäure. Die von Schweizer und Weidmann als Mesiten bezeichnete Flüssigkeit, welche sich bei Destillation des Xylits der ersteren Chemiker mit Schwefelsäure bilden soll, ist nach Völckel nur ein Gemisch von Xylit mit essigsaurem Methyloxyd.

Die bei 70 bis 120° übergehende Flüssigkeit *B* wurde gleichfalls wiederholt der fractionirten Destillation unterworfen. Das bei 70 bis 75° Uebergehende, von Schweizer und Weidmann als Mesit bezeichnet, hat nach Völckel dieselbe Zusammensetzung wie das Aceton und der Xylit, ist übrigens nach seinen Beobachtungen nach allen Verhältnissen in Wasser löslich. Auch die bei 75 bis 90° übergehenden Portionen betrachtet er als bestehend aus Substanzen, die mit den eben genannten isomer seyen. Die bei höherer Temperatur übergehenden Flüssigkeiten sind nach ihm ähnliche Zersetzungsproducte von Substanzen, die mit dem Xylit isomer sind, wie sie sich auch durch Einwirkung von Aetzkali oder Schwefelsäure auf Xylit bilden, entstanden durch Austreten von Wasser.

Bei der Destillation von Xylit, Mesit u. a. mit concentrirter Schwefelsäure beobachteten Schweizer und Weidmann auch die Bildung einer flüchtigen ölartigen Flüssigkeit, welche sie als Methol bezeichneten und als nach der Formel $C_{12}H_9$ zusammengesetzt betrachteten. Völckel *) fand, dafs die ölartige Substanz,

*) Pogg. Ann. LXXXIV, 101.

welche so aus Xylit (der bei 60 bis 70° überdestillirenden Substanz von der Zusammensetzung n C_3H_3O) bei Destillation mit dem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure, Behandeln mit Kalilauge, Abdestilliren des unzersetzt beigemischten Xylits im Wasserbad und Abdestilliren des s. g. Methols über freiem Feuer erhalten wird, eine gemengte, sauerstoffhaltige Substanz ist, deren Siedepunkt von 100 bis 220° steigt. Durch wiederholtes Schütteln dieser Substanz mit allmälig concentrirter Schwefelsäure wurde eine Flüssigkeit erhalten, die nach dem Waschen mit Wasser, Rectificiren mit Wasser und Entwässern mittelst Chlorcalcium klar, farblos, eigenthümlich riechend, brennbar, leichter als Wasser war, sich in Wasser nicht löste, aber in Alkohol und in Aether löslich war. Der Siedepunkt auch dieser Flüssigkeit war nicht constant; er stieg von 160 auf 220°; das bei verschiedenen Temperaturen Uebergehende hatte eine der Formel $C_3 H_2$ entsprechende Zusammensetzung:

Uebergegangen bei	160 bis 190°	190 bis 220°		
Spec. Gew.	0,868	0,879		berechnet
Kohlenstoff	89,66	89,74	C_3	90,00
Wasserstoff	10,33	10,27	H_2	10,00
	99,99	100,01		100,00.

Das ist dieselbe Zusammensetzung, wie sie die aus den flüchtigen Oelen des Holzgeists mittelst Schwefelsäure abgeschiedenen Kohlenwasserstoffe (S. 308) zeigten.

Harz von Arbol-a-brea und Elemiharz.

Baup *) hat Versuche mitgetheilt, welche er schon vor längerer Zeit über ein eigenthümliches Harz angestellt hat. Dieses stammt von einem auf den Philippinen wachsenden, dort als

*) J. pharm. [3] XX, 321.

Arbol-a-brea (Theerbaum) bezeichneten Baume, wie Baup glaubt von Canarium album. Frühere Versuche über dieses Harz wurden von Maujean *) und von Bonastre **) angestellt.

Nach Baup's Versuchen schmilzt das Harz bei der Destillation mit Wasser, wird aber in dem Maſse, als es ätherisches Oel verliert, immer dickflüssiger; Baup erhielt $7^1/_2$ pC. von dem Gewicht des Harzes an Oel, welches aber nicht die ganze darin enthaltene Menge ist.

Bei der Behandlung des Harzes mit kaltem 85procentigem Weingeist bleibt ein voluminöser Rückstand. Wird dieser mit siedendem Weingeist von 90 bis 95 pC. behandelt und die Lösung heiſs filtrirt, so scheidet sich daraus bei dem Erkalten eine Substanz aus, welche mit dem ebenso dargestellten Bestandtheil des Elemiharzes identisch ist und wie dieser von Baup als *Amyrin* bezeichnet wird. Durch Umkrystallisiren aus heiſsem Alkohol wird das Amyrin gereinigt. Es krystallisirt in seidenartigen Fasern, ist löslich in Aether und schmilzt bei 174°. Baup macht darauf aufmerksam, daſs Dumas' Analysen dieses Bestandtheils des Harzes vom Arbol-a-brea ***) dafür dieselbe Zusammensetzung ergeben, wie die Analysen von Heſs †) für den entsprechenden Bestandtheil des Elemiharzes.

Die mit kaltem 85procentigem Weingeist bereitete Lösung des Harzes enthält flüchtiges Oel, welches bei dem Abdestilliren des Weingeists mit diesem übergeht. Der mit Wasser und 50procentigem Weingeist behandelte Rückstand giebt mit 85procentigem Weingeist eine Lösung, aus welcher sich bei langsamem Verdunsten ein krystallinischer Körper abscheidet, dessen

---

*) J. pharm. IX, 45.

**) J. pharm. X, 199.

***) J. chim. méd. [2] I, 309.

†) Pogg. Ann. XLVI, 322.

Baup schon früher *) unter dem Namen *Breïn* erwähnte; die von dem Breïn getrennte Flüssigkeit hinterläfst nach Entfernung des Weingeists ein amorphes Harz.

Bei dem Eindampfen der gemischten Flüssigkeiten, welche durch Behandlung des breïnhaltigen Rückstands mit Wasser und 50procentigem Alkohol erhalten werden, scheiden sich ölartige Tropfen ab, welche bei dem Erkalten erstarren. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heifsem Wasser gereinigt, ist die hier ausgeschiedene Substanz weifs, und verflüchtigt sich bei dem Erhitzen ohne Rückstand, wobei sie ein moosartiges Sublimat bildet; Baup bezeichnet sie mit Rücksicht hierauf als *Bryoïdin* (βρύον, Moos; εἶδος, Gestalt). In der Mutterlauge davon ist eine andere krystallisirbare Substanz enthalten, welche Baup *Breïdin* nennt.

Das *Breïn* bildet, wenn es allmälig aus einer weingeistigen Lösung krystallisirt, durchsichtige rhombische Prismen von 110 und 70°, welche an den Enden durch Flächen zugeschärft sind, die unter sich einen Winkel von 80° bilden. Bei raschem Abkühlen der Lösung bilden sich nadelförmige Krystalle. Das Breïn ist unlöslich in Wasser, bei 20° löslich in 70 Theilen 85procentigen Weingeists und in noch weniger absolutem Alkohol, leicht löslich in Aether; es schmilzt bei 187°.

Das *Bryoïdin* krystallisirt aus der wässerigen Lösung in weifsen seidenartigen Fasern, es schmeckt schwach bitter und beifsend. Es schmilzt bei 135°, und erstarrt nach dem Schmelzen bei dem Erkalten plötzlich zu einer warzenförmigen faserigen Masse. Es beginnt schon unter seinem Schmelzpunkt sich zu verflüchtigen. Es löst sich bei 10° in 350 Theilen Wasser, in weniger heifsem; eine kochend gesättigte Lösung erstarrt fast bei dem Erkalten. Es löst sich leicht in Alkohol und in Aether, auch in Terpenthinöl und in fetten Oelen. Die wässerige Lösung

*) Ann. chim. phys. [2] XXXI, 109.

röthet Lackmus nicht, und wird durch essigsaures Kupferoxyd, Eisenchlorid, Quecksilberchlorid, salpetersaures Silberoxyd und Galläpfeltinktur nicht getrübt, wohl aber durch einfach-essigsaures Bleioxyd und mehr noch durch basisch-essigsaures Bleioxyd. Es krystallisirt aus alkalihaltiger Flüssigkeit und aus verdünnter Essigsäure unverändert.

Das *Breïdin* krystallisirt in durchsichtigen rhombischen Prismen von 102 und 78°, welche vierflächig zugespitzt sind. Es löst sich in 260 Wasser von 10°, in weniger heifsem Wasser. Es löst sich leicht in Alkohol, weniger in Aether. Bei schwachem Erwärmen werden die Krystalle undurchsichtig, bei einer Temperatur, welche die des siedenden Wassers etwas übersteigt, schmelzen sie. Das Breïdin sublimirt ohne Rückstand.

In dem *Elemiharz* fand Baup aufser dem Amyrin und einem in Weingeist leichtlöslichen amorphen Harz nur noch einen eigenthümlichen Bestandtheil, welcher dem Breïn vergleichbar, aber doch davon verschieden ist. Baup bezeichnet ihn als *Elemin*. Dieses krystallisirt in dünnen sechsseitigen Prismen, welche an den Enden zugespitzt sind. Es schmilzt bei etwa 200°. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 20 Theilen 88procentigem Weingeist, leichter in heifsem und in stärkerem Weingeist, auch in Aether. Durch Wasser wird es nicht gelöst, und wie das Breïn erweist es sich als ein indifferentes Harz.

Ueber die Farbstoffe des Gelbholzes.

R. Wagner *) hat eine zweite Abhandlung über die Farbstoffe des Gelbholzes (von Morus tinctoria) veröffentlicht, in

*) J. pr. Chem. LII, 449. Hinsichtlich Wagner's erster Abhandlung über diesen Gegenstand vergl. diese Annalen LXXVI, 347.

welcher er die Zersetzungsproducte der Moringerbsäure und des Morins ausführlicher erörtert.

Wirkung der Wärme auf Moringerbsäure. — Wird Moringerbsäure in einer Retorte erhitzt, so schmilzt sie und zersetzt sich zu Kohlensäure, eine überdestillirende farblose ölartige Flüssigkeit und zurückbleibende voluminöse Kohle. Die farblose Flüssigkeit erstarrt bald zu einer krystallinischen Masse, die nach Phenol riecht und durch Pressen zwischen Fliefspapier von nicht krystallisirbarem Oel befreit werden kann. Um dieses krystallinische Zersetzungsproduct in grofser Menge darzustellen, mengte Wagner rohe Moringerbsäure mit einem gleichen Volum Quarzsand, destillirte bei gelindem Feuer, und reinigte die nach dem Erstarren des Destillats erhaltenen gelblichweifsen Krystalle durch Sublimation. Die so erhaltene Substanz bezeichnet Wagner als *Brenzmoringerbsäure* oder als *Phensäure* (vergl. S. 318).

Die Brenzmoringerbsäure löst sich leicht in Wasser, leichter in Alkohol, schwer in Aether. Aus der wässerigen Lösung scheidet sie sich in kleinen glänzenden Krystallen ab. Diese sind nach Naumann's Bestimmung rectanguläre Säulen mit einer auf die schmalen Seitenflächen gerade aufgesetzten Zuschärfung; die Zuschärfungsflächen stofsen unter 116° zusammen. Die aus Wasser umkrystallisirte Säure reagirt kaum merklich sauer und schmeckt etwas bitterlich; ihre wässerige Lösung reducirt leicht Goldchlorid, salpetersaures Silberoxyd und Platinchlorid, verändert Eisenoxydulsalze nicht, und giebt mit Eisenchlorid oder Eisenoxyduloxyd-Lösung eine dunkelgrüne Färbung, die auf Zusatz von Ammoniak, Kali und Barytwasser in eine dunkelrothe übergeht. Die Lösung der Säure in Kali oder Ammoniak wird an der Luft unter Sauerstoffaufnahme grün, braun und bald undurchsichtig und schwarz. Ein Tropfen der concentrirten wässerigen Lösung giebt in Kalkmilch keine purpurrothe Färbung, wie diefs bei der Pyrogallussäure der Fall ist, sondern die Flüssigkeit wird lebhaft grün und dann braun.

Wird Fichtenholz mit einer Lösung von Brenzmoringerbsäure getränkt, dann durch verdünnte Salzsäure gezogen und nun dem Sonnenlicht ausgesetzt, so färbt sich das Holz schwach violett, um so schwächer indefs, je reiner die angewendete Säure ist, so dafs der ganz reinen Säure diese Reaction nicht zukommt.

Mit Leimlösung, mit weinsaurem Antimonoxyd-Kali und mit Chininsalzen giebt die Brenzmoringerbsäure keinen Niederschlag; mit einfach-essigsaurem Bleioxyd einen weifsen Niederschlag. Eine mit Kali versetzte Lösung von schwefelsaurem oder essigsaurem Kupferoxyd wird durch Brenzmoringerbsäure in der Siedehitze reducirt.

Bei 80° getrocknete Krystalle dieser Säure schmelzen bei 100°; bei 130° beginnt die geschmolzene Masse zu verdampfen, bei 240 bis 245° kommt sie in lebhaftes Sieden. Die Dämpfe sind farblos und condensiren sich zu einer später krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit.

Bei 80° getrocknete Krystalle der Säure ergaben bei der Analyse :

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	65,51	C_{12}	65,45
Wasserstoff	5,86	H_6	5,46
Sauerstoff	—	O_4	29,09
			100,00.

Der Niederschlag mit einfach-essigsaurem Bleioxyd ergab, im leeren Raume über Schwefelsäure getrocknet, 69,5 pC. Bleioxyd; bei 100° getrocknet, wobei er etwas bräunlich geworden war, 68,7 pC. Bleioxyd. Die Formel $C_{12} \frac{H_4}{Pb_2} O_4$ fordert 70,7 Procent Bleioxyd.

Wagner hält die Brenzmoringerbsäure für identisch mit Zwenger's Brenzcatechin *), und betrachtet das Gemeinsame

*) Diese Annalen XXXVII, 327.

in ihrer Entstehungsweise und der von ähnlichen Zersetzungsproducten der Säure aus der Familie der Gerbsäuren. Nach der von ihm aufgestellten Formel enthält die Brenzmoringerbsäure 2 Aeq. Sauerstoff mehr als das Phenol oder die phenylige Säure $C_{12}\ H_6\ O_2$, und er läfst in Beziehung hierauf der ersteren die Bezeichnung *Phensäure* oder *Phenylsäure* zukommen.

Bei der Destillation der Brenzmoringerbsäure mit einem Ueberschufs an Alkali geht sie unverändert über.

Einwirkung oxydirender Mittel auf Moringerbsäure. — Concentrirte Salpetersäure verwandelt die Moringerbsäure in Styphninsäure (Oxypikrinsäure).

Bei Behandlung der Moringerbsäure mit Schwefelsäure und Manganhyperoxyd wird sie unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung von Ameisensäure zerstört. Bei Kochen mit Wasser und braunem Bleihyperoxyd bildet sich eine Verbindung von Bleioxyd mit einem humusartigen Körper. Bei dem Zusammenreiben von trockner Moringerbsäure mit trocknem Bleihyperoxyd entzündet sich die Masse unter Funkensprühen und Verbreitung eines stechenden Geruchs. Wird die Moringerbsäure mit chlorsaurem Kali zusammengerieben, so findet heftige Detonation statt.

Eine wässerige Lösung von Moringerbsäure, welche in einem verschlossenen Glase während mehrerer Monate häufig dem Sonnenlicht ausgesetzt gewesen war, roch und schmeckte nach Phenol. Das Destillat von dieser Lösung gab mit Eisenchlorid die bekannte Reaction; mit Chlorwasserstoffsäure behandeltes Holz wurde deutlich blau gefärbt.

Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Moringerbsäure. — Bei dem Zusammenreiben fein gepulverter Moringerbsäure mit englischer Schwefelsäure erhält man eine braunrothe Lösung, aus welcher sich nach längerem Stehen eine ziegelrothe krümliche Masse absetzt, die mit der geringsten Menge Ammoniak oder Kali zusammengebracht eine prächtig

carminrothe Lösung giebt. Diese Substanz bezeichnet Wagner als *Rufimorinsäure*. Die unreine Substanz wird mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis das ablaufende Wasser nur noch schwach sauer reagirt, der Rückstand in der kleinsten Menge siedenden Alkohols gelöst, die Lösung filtrirt, durch Abdampfen im Wasserbade von der gröfsten Menge des Alkohols befreit, und dann unter fortwährendem Umrühren in die fünfzigfache Menge kalten Wassers gegossen. Es entsteht ein voluminöser flockiger Niederschlag, der mit kaltem Wasser ausgewaschen, zwischen Fliefspapier geprefst und bei niederer Temperatur getrocknet wird. — Eine andere Methode, die Rufimorinsäure rein darzustellen, besteht darin, die durch Digestion der Moringerbsäure mit concentrirter Schwefelsäure erhaltene rothe Flüssigkeit mit Wasser zu verdünnen, mit kohlensaurem Natron genau zu neutralisiren, einige Tropfen Essigsäure zuzusetzen und die Rufimorinsäure durch eine siedende Lösung von einfach-essigsaurem Kupferoxyd zu fällen. Der rothbraune Niederschlag von rufimorinsaurem Kupferoxyd wird in Wasser suspendirt mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt; die frei gewordene Rufimorinsäure löst sich zum Theil im Wasser, zum Theil adhärirt sie dem Schwefelkupfer, aus welchem sie durch siedenden Alkohol ausgezogen wird; die Lösungen werden im Wasserbade abgedampft.

Die so dargestellte Rufimorinsäure ist nach dem Trocknen eine dunkelrothe Masse, fein zertheilt schön roth. Sie löst sich leicht in Alkohol, schwieriger in Wasser, sehr wenig in Aether; die kleinste Menge Ammoniak macht die Säure in jedem Verhältnifs in Wasser löslich. Die Lösungen reagiren schwach sauer. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Rufimorinsäure mit rother Farbe und ist aus dieser Lösung zum kleinen Theil durch Wasser fällbar. In Salzsäure löst sie sich ohne Zersetzung. Mit ätzenden und kohlensauren Alkalien giebt sie

carminrothe Lösungen, die an der Luft nur langsam ihre rothe Farbe verlieren.

Die wässerige, mit einer Spur Ammoniak versetzte Lösung der Rufimorinsäure gab mit Alaunlösung keinen Niederschlag, aber auf Zusatz von Ammoniak einen dunkelrothen Lack; mit Zinnchlorür und Chlorbarium zeigte sie dasselbe Verhalten; mit einfach-essigsaurem Bleioxyd entstand ein dunkelrother Niederschlag, mit essigsaurem Kupferoxyd ein braunrother flockiger Niederschlag; mit schwefelsaurem Zinkoxyd und salpetersaurem Silberoxyd entstand keine Fällung; salpetersaures Bleioxyd gab einen kirschrothen, salpetersaures Quecksilberoxydul einen braunrothen, salpetersaures Quecksilberoxyd einen röthlichen Niederschlag; Eisenchlorid gab eine dunkelbraune Färbung aber keinen Niederschlag. Eine alkoholische Lösung der Rufimorinsäure giebt mit einer alkoholischen Kalilösung einen dunkelrothen zähen Niederschlag. Bei dem Einleiten von Chlor in die Lösung der Rufimorinsäure wird diese unter Ausscheidung brauner Flocken zerstört. Mit Salpetersäure erhitzt giebt die Rufimorinsäure viel Oxalsäure und eine Nitrosäure. Bei dem Kochen der Rufimorinsäure mit Aetzkalilösung oder Barytwasser wird sie wieder zu Moringerbsäure, die ihrerseits dabei durch die Einwirkung der Alkalien und der Wärme theilweise zersetzt wird.

Die Rufimoringerbsäure ergab nach dem Trocknen bei 100° folgende Zusammensetzung :

	gefunden				berechnet
Kohlenstoff	54,83	54,34	54,23	C_{14}	54,19
Wasserstoff	4,31	4,38	4,70	H_7	4,52
Sauerstoff	—	—	—	O_8	41,29
					100,00.

Eine Bleioxydverbindung, dargestellt durch Fällen der alkoholischen Lösung der Säure mit einer alkoholischen Lösung von einfach-essigsaurem Bleioxyd, Auswaschen des Niederschlags mit Alkohol, und Trocknen bei 100°, ergab 59,1 und 59,6 pC.

Bleioxyd; die Formel $C_{14} H_7 O_8$, 2 PbO erfordert 59,1 pC. — Eine Kupferoxydverbindung, dargestellt durch Fällen der Lösung der Säure mit einfach-essigsaurem Kupferoxyd und Trocknen bei 100°, ergab 28,25, 27,1 und 27,8 pC. Kupferoxyd; die Formel 2 $C_{14} H_7 O_8$, 3 CuO erfordert 27,75 pC.

Wagner hält es für wahrscheinlich, dafs die Rufimorinsäure und die von Warren de la Rue *) in der Cochenille entdeckte Carminsäure identisch seyen.

Verhalten des Morins in der Wärme. — Das Morin bleibt bei 250° ziemlich unverändert, bei 300° schwärzt es sich, es entwickelt sich viel Kohlensäure und eine kleine Menge eines gelben Oels geht über, welches zu Krystallen von Brenzmoringerbsäure erstarrt; aufserdem bildet sich eine ziemliche Menge Phenol.

Verhalten des Morins zu concentrirter Schwefelsäure. — Fein gepulvertes Morin giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine dunkelgelbbraune Lösung, aus welcher sich weder beim Erwärmen, noch beim Stehenlassen ein rother Körper ausscheidet. Die Lösung läfst auf Zusatz von Wasser das Morin unverändert fallen; beim Erhitzen der Lösung zersetzt sie sich unter Entwicklung von schwefliger Säure und Phenol.

Untersuchung der Krappwurzel.

Rochleder **) hat die Wurzel von Rubia tinctorum einer neuen Untersuchung unterworfen, und giebt folgende Resultate derselben an.

Die untersuchte Wurzel stammte aus dem Orient. Sie wurde in kleine Stücke zerschnitten in siedendes Wasser ein-

*) Diese Annalen LXIV, 1.

**) Wiener Acad. Berichte VI, 433 (April 1851).

getragen; die so erhaltene rothgelbe Flüssigkeit wurde von den Wurzelstücken getrennt. Mit einer wässerigen Lösung von einfach-essigsaurem Bleioxyd versetzt giebt dieses Decoct einen violetten Niederschlag; die überstehende Flüssigkeit ist in dünnen Schichten goldgelb, in gröfseren Massen rothgelb gefärbt. Der mit Wasser ausgewaschene Niederschlag enthält alles *Alizarin* und *Purpurin*, etwas Fett, *Citronsäure*, nebst Spuren von *Ruberythrinsäure* und *Rubichlorsäure*, aufserdem *Schwefelsäure* und *Phosphorsäure* an Bleioxyd gebunden.

Citronsäure. — Wird der violette Niederschlag in Wasser zertheilt durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas zersetzt, und das entstandene Schwefelblei durch Filtriren getrennt, so erhält man ein Filtrat von sehr blafsgelber Farbe. Fett, Alizarin und Purpurin bleiben bei dem Schwefelblei zurück; in dem Filtrat sind Schwefelsäure, Phosphorsäure, Citronsäure, Spuren von Ruberythrinsäure, und Rubichlorsäure enthalten. Die durch gelindes Erwärmen vom Schwefelwasserstoff befreite Flüssigkeit wird in drei gleiche Theile getheilt, der eine Theil mit Bleizuckerlösung ausgefällt, dann die beiden andern Theile hinzugefügt und das Ganze an einem mäfsig warmen Orte während 24 Stunden sich selbst überlassen. Dann wird der Niederschlag abfiltrirt, welcher nur wenig citronsaures Bleioxyd, viel schwefelsaures und etwas phosphorsaures Bleioxyd enthält; das Filtrat enthält neben freier Essigsäure viel Citronsäure und etwas Bleioxyd. Die Flüssigkeit wird durch basisch-essigsaures Bleioxyd vollkommen ausgefällt, der Niederschlag mit Wasser angerührt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit über Schwefelsäure im luftleeren Raume zu Syrupdicke eingedunstet, und dann an der Luft stehen lassen, wo sich allmälig körnige Krystalle bilden, die Citronsäure sind. Gepulvert über Schwefelsäure im luftleeren Raume getrocknet ergaben sie :

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	37,55	C_{12}	37,50
Wasserstoff	4,54	H_8	4,17
Sauerstoff	57,91	O_{14}	58,33
	100,00		100,00.

Aepfelsäure, Oxalsäure und Weinsäure fand Rochleder in der von ihm untersuchten Krappwurzel nicht.

Alizarin und Purpurin. — Wird das Schwefelblei, welches bei der Zersetzung des mit Wasser angerührten violetten Niederschlags entsteht, mit Alkohol ausgekocht, so entsteht eine dunkelbraungelbe Lösung, die Fett, Alizarin und Purpurin enthält. Bei Zusatz von Wasser zu dieser Lösung scheidet sich eine gelbe Gallerte aus, die sich zu Flocken zusammenzieht und Alizarin, etwas Fett und wenig Purpurin enthält, während der gröfsere Theil des Purpurins in dem alkoholhaltigen Wasser gelöst bleibt. Jenen Flocken läfst sich durch Auswaschen mit kaltem Aether das Fett entziehen; es bleibt Alizarin zurück, welches durch Lösen in kochendem Aether und freiwilliges Verdunsten der Lösungen in glänzenden orangefarbenen Blättern krystallisirt erhalten wird. Dem bei 100° getrockneten Alizarin giebt Rochleder die Formel $C_{60}\ H_{19}\ O_{19}$.

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	67,93	67,80
Wasserstoff	3,77	3,58
Sauerstoff	28,30	28,62
	100,00	100,00.

Der Gehalt des untersuchten Krapps an Purpurin war sehr gering, kaum $^3/_4$ Gramm wurden aus 25 Pfund Krappwurzel erhalten.

Wird ein Gemenge von Alizarin und Purpurin in Aetzkalilösung aufgenommen, mit wässeriger Lösung von Eisenvitriol vermischt und die Mischung in einem verschlossenen Gefäfse sich selbst überlassen, so erhält man einen beinahe schwarzen

Niederschlag, über dem sich eine braungelbe Lösung befindet, die in Berührung mit Luft augenblicklich blutroth wird und auf Zusatz von Salzsäure Flocken von Purpurin ausscheidet. Nach Rochleder's Ansicht kann das Purpurin wie Indigo reducirt und durch Sauerstoffaufnahme an der Luft wieder regenerirt werden.

Wird die von dem violetten Niederschlag, welcher in wässerigem Krappwurzeldecoct durch Bleizucker gebildet wird, getrennte Flüssigkeit mit einer Lösung von dreibasisch-essigsaurem Bleioxyd versetzt, so bildet sich ein im Ueberschufs des Fällungsmittels leicht löslicher, dunkel-fleischfarbener, beinahe ziegelrother Niederschlag, welcher Ruberythrinsäure, Rubichlorsäure, wenig Citronsäure und Spuren von Phosphorsäure an Bleioxyd gebunden enthält; sein hauptsächlichster Bestandtheil ist ruberythrinsaures Bleioxyd.

Ruberythrinsäure. — Der eben erwähnte Niederschlag wird in Wasser vertheilt mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt; nach vollständiger Zersetzung wird filtrirt und mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat enthält etwas Phosphorsäure, Citronsäure und Rubichlorsäure, und ist durch kleine Mengen von Ruberythrinsäure gelb gefärbt; die gröfste Menge der letztern Säure wird vom Schwefelblei zurückgehalten. Wird letzteres wiederholt mit Alkohol ausgekocht, die filtrirte gelbe Lösung im Wasserbad auf ein Dritttheil ihres Volums eingedampft, Wasser und eine wässerige Lösung von Barythydrat zugesetzt, so bildet sich eine kleine Menge eines weifsen Niederschlags, der abfiltrirt wird. Bei Zusatz von mehr Barytwasser fällt ruberythrinsaurer Baryt in dunkel-kirschrothen Flocken nieder. Diese werden durch Filtriren getrennt, und in verdünnter Essigsäure gelöst, die gelbe Lösung nach der Trennung von etwas zurückbleibender brauner gelber Substanz mit Ammoniak versetzt, so dafs noch etwas Säure frei bleibt, und dann mit einer Lösung von dreibasisch-essigsaurem Bleioxyd versetzt;

es entsteht ein zinnoberrothes Bleioxydsalz, welches mit alkoholhaltigem Wasser ausgewaschen wird. Dieses Bleioxydsalz wird in Alkohol angerührt mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die Flüssigkeit mit dem suspendirten Schwefelblei zum Sieden erhitzt, und heifs filtrirt; bei dem Verdunsten und Erkalten der goldgelben Lösung scheiden sich hellgelbe Krystalle von Ruberythrinsäure aus, welche durch Auspressen und Umkrystallisiren aus möglichst wenig siedendem Wasser gereinigt werden. Die Ruberythrinsäure scheidet sich hierbei in seideglänzenden gelben Prismen ab; nach dem Trocknen im luftleeren Raume über Schwefelsäure hat sie die Zusammensetzung $C_{72}\ H_{40}\ O_{40}$:

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	54,54	54,54
Wasserstoff	5,16	5,05
Sauerstoff	40,30	40,41
	100,00	100,00.

Die Ruberythrinsäure löst sich schwierig in kaltem, leicht in heifsem Wasser, in Alkohol und in Aether mit goldgelber Farbe; in wässerigen Lösungen von Alkalien mit dunkelblutrother Farbe. Die wässerige Lösung der Säure wird durch Barytwasser in dunkel-kirschrothen Flocken, durch basisch-essigsaures Bleioxyd mit zinnoberrother Farbe gefällt. Wird eine wässerige Lösung der Säure mit Alaunlösung vermischt und mit Ammoniak versetzt, so entsteht unter Entfärbung der Flüssigkeit ein Niederschlag, der ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gepulvert einen Lack von dem Feuer und der Farbenintensität des besten Zinnobers darstellt.

Eine wässerige, mit wenig Weingeist versetzte Lösung der Säure wurde mit basisch-essigsaurem Bleioxyd versetzt, bis zum Kochen erwärmt, und der zinnoberrothe Niederschlag mit alkoholhaltendem Wasser ausgewaschen; nach dem Trocknen über Schwefelsäure im luftleeren Raume ergab derselbe eine durch die Formel 10 PbO, $C_{72}H_{27}O_{17}$ ausdrückbare Zusammensetzung :

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	22,74	22,97
Wasserstoff	2,00	1,86
Sauerstoff	15,82	15,75
Bleioxyd	59,44	59,32
	100,00	100,00.

Wird die Ruberythrinsäure mit wässeriger Eisenchloridlösung zum Sieden erhitzt, so löst sie sich mit dunkel-braunrother Farbe. Beim Erkalten bleibt die Lösung klar, sie wird auf Zusatz von Salzsäure gelb und läfst die Säure in gelben Flocken fallen.

Wird die blutrothe Lösung der Ruberythrinsäure in wässerigen ätzenden Alkalien zum Sieden erhitzt, so geht die Farbe plötzlich in die der alkalischen Alizarinlösungen über, purpurfarbig im durchfallenden, veilchenblau im reflectirten Licht; auf Zusatz einer Säure entfärbt sich die Flüssigkeit unter Ausscheidung von Alizarin.

Wird eine wässerige Lösung von Ruberythrinsäure mit Salzsäure versetzt, so wird sie etwas blasser gelb; beim Erhitzen trübt sie sich und bei dem Kochen wird die Flüssigkeit zu einer gelben Gallerte, die sich zu gelben Flocken von Alizarin zusammenzieht. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit einem Gemenge von kohlensaurem Bleioxyd und Bleioxydhydrat neutralisirt, das Filtrat im Wasserbad eingedampft, von einer Spur von Bleioxyd mittelst Schwefelwasserstoff befreit, und im Wasserbad verdunstet; es blieb ein syrupdicker Rückstand, der auf Platinblech erhitzt unter dem Geruch des Zuckers verkohlte, und mit Kupfervitriollösung und Kalilauge eine blaue Flüssigkeit gab, die beim Erwärmen unter Ausscheidung von Kupferoxydul sich entfärbte.

Nach Rochleder's Ansicht ist die Ruberythrinsäure eine gepaarte Verbindung eines Kohlenhydrats, die durch Säuren und

Alkalien bei höherer Temperatur zu Zucker und zu Alizarin zerfällt:

$$\underbrace{C_{72}\,H_{40}\,O_{40}}_{\text{Ruberythrinsäure}} = \underbrace{C_{12}\,H_{10}\,O_{10}}_{\text{Zucker}} + \underbrace{C_{60}\,H_{30}\,O_{30}}_{\text{Alizarin}}.$$

Rochleder glaubt, dafs das Krappgelb von Runge, wie das Xanthin von Kuhlmann, Schunck und Higgin mehr oder weniger reine Ruberythrinsäure sey. — Auf dem Verhalten der Ruberythrinsäure gegen Säuren beruht nach ihm das Vortheilhafte der Anwendung der Schwefelsäure bei Bearbeitung des Krapps zur Darstellung von Garancin, Garanceux und Colorin.

Rubichlorsäure. In dem Niederschlag, welchen basisch-essigsaures Bleioxyd in dem mit einfach-essigsaurem Bleioxyd ausgefällten Krappdecoct hervorbringt, ist neben den oben erwähnten Substanzen auch Rubichlorsäure an Bleioxyd gebunden enthalten; der gröfste Theil dieser Säure befindet sich aber in der von jenem Niederschlag abfiltrirten gelben Flüssigkeit. Auf Zusatz von Ammoniak giebt diese anfangs einen rosenrothen, später einen fast weifsen Niederschlag, der aus etwas ruberythrinsaurem, aus rubichlorsaurem, sechsbasisch-essigsaurem Bleioxyd und einer Verbindung von Bleioxyd mit Traubenzucker besteht. Wird dieser Niederschlag in Wasser vertheilt mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt, so bleibt die Ruberythrinsäure gröfstentheils bei dem Schwefelblei zurück, und nur wenig geht in die Flüssigkeit unter gelber Färbung derselben über; Essigsäure, Zucker und Rubichlorsäure werden aufgelöst. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wird in einem verschlossenen Gefäfse während 24 Stunden an einem warmen Orte mit Thierkohle digerirt, nach der Trennung von der Kohle mit basisch-essigsaurem Bleioxyd versetzt, von dem hierbei entstehenden geringen Niederschlage abfiltrirt, und mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung versetzt. Es bildet sich ein weifser Niederschlag, welcher Zucker und Rubichlorsäure enthält, beim Kochen schmutzig gelb wird, an der Luft Kohlensäure anzieht und bei dem Ueber-

giefsen mit ammoniakhaltendem Wasser dieses blafsroth färbt. Dieser Niederschlag wird nach dem Auswaschen mit Alkohol in wasserfreiem Alkohol mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt; der meiste Zucker bleibt beim Schwefelblei zurück, während etwas davon nebst der Rubichlorsäure sich auflöst. Die farblose alkoholische Lösung wird im Vacuum über Schwefelsäure und Kalihydrat verdunstet, und aus dem Rückstand mittelst wasserfreien Alkohols die Rubichlorsäure ausgezogen. Diese Säure ist unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol und Wasser, farblos oder durch beginnende Zersetzung schwach gelb gefärbt; sie schmeckt fade und etwas ekelhaft, und ist geruchlos. Werden ihre Lösungen an der Luft im Wasserbade verdunstet, so färben sie sich braungelb und hinterlassen eine klebende Masse. Die Rubichlorsäure wird durch Alkalien gelb, auf Zusatz einer Säure wieder farblos. Barytwasser giebt damit keinen Niederschlag, einfach-essigsaures Bleioxyd ebenso wenig; basisch-essigsaures Bleioxyd giebt einen geringen, ammoniakalische Bleizuckerlösung einen voluminösen weifsen Niederschlag. Ein auf letztere Art bereitetes Bleioxydsalz ergab nach dem Trocknen im luftleeren Raume eine Zusammensetzung, die Rochleder durch die Formel $C_{84} H_{59} O_{65} + 25 PbO = 11 (PbO, HO) + 2 (C_{14} H_8 O_9, 3 PbO) + 4 (C_{14} H_8 O_9, 2 PbO)$ darstellt:

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	13,05	13,01
Wasserstoff	1,58	1,52
Sauerstoff	13,43	13,44
Bleioxyd	71,94	72,03
	100,00	100,00.

Dieselbe Säure hat Willigk in dem Kraut von Rubia tinctorum und R. Schwarz in dem Kraut von Asperula odorata gefunden.

Bei dem Erwärmen der Rubichlorsäure mit Salzsäure wird die Flüssigkeit erst blau, dann grün, und es scheidet sich ein

dunkelgrünes, in Alkalien mit blutrother Farbe lösliches Pulver ab, das bei 100° getrocknet mifsfarbig wird, und bei gewöhnlicher Temperatur sich an der Luft unter Aufnahme von Ammoniak und Sauerstoff (?) violett färbt. Rochleder bezeichnet diesen Körper als *Chlorrubin*, und betrachtet ihn als identisch mit der von Debus *) durch Einwirkung von Salzsäure auf einen im Krapp enthaltenen gelben Stoff erhaltenen Substanz; statt der von Debus dafür aufgestellten Formel $C_{30}\ H_{14}\ O_{11}$ wählt Rochleder die Formel $C_{60}\ H_{27}\ O_{22} = 5\ (C_{12}\ H_4\ O_3) + 7\ HO$; er führt an, dafs Schwarz diese Substanz aus dem Kraut der Asperula odorata darstellte und dafür die Zusammensetzung $C_{12}\ H_6\ O_5 = C_{12}\ H_4\ O_3 + 2\ HO$ fand. Er selbst erhielt durch Erhitzen einer mit Salzsäure versetzten Lösung von Rubichlorsäure im Wasserbad theils Flocken, theils kupferroth-glänzende Häute, die im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet die Zusammensetzung $C_{24}H_9O_7 = 2\,(C_{12}H_4O_3) + HO$ ergaben :

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	68,61	68,90
Wasserstoff	4,39	4,31
Sauerstoff	27,00	26,79
	100,00	100,00.

Bei der Bereitung dieser Substanz geht nach Rochleder mit dem Wasser aufser Salzsäure auch Ameisensäure über, und er erklärt die Zersetzung der Rubichlorsäure durch Erwärmen mit Salzsäure nach dem Schema :

$$\underbrace{C_{14}\ H_8\ O_9}_{\text{Rubichlorsäure}} = \underbrace{C_2\ H_2\ O_4}_{\text{Ameisensäure}} + \underbrace{C_{12}\ H_4\ O_3}_{\text{Chlorrubin.}} + 2\ HO.$$

Je nach der Dauer des Erwärmens, der Menge der Salzsäure und der Höhe der angewendeten Temperatur erscheine das Chlorrubin mehr blaugrün oder grasgrün oder schwarzgrün, und

*) Diese Annalen LXVI, 355 f.

enthalte es nach dem Trocknen im luftleeren Raume wechselnde Mengen von chemisch gebundenem Wasser.

Aufser Alizarin, wenig Purpurin, Rubcrythrinsäure, Rubichlorsäure, Citronsäure, Zucker und etwas Fett fand Rochleder in dem wässerigen Decoct des von ihm untersuchten Krapps keine weitere organische Substanz. — Der mit siedendem Wasser erschöpfte Krapp enthielt noch ziemlich viel Farbstoff, welcher durch Auskochen mit Weingeist theilweise gewonnen werden konnte. Die mit Alkohol erschöpfte Wurzel gab bei dem Kochen mit kalihaltigem Wasser an dieses Pektinsäure, welche etwas Alizarin enthielt. Auch der mit Kalilösung behandelte Krapp enthielt noch etwas Farbstoff; alles Färbende liefs sich aus dem Krapp nur durch Kochen mit schwefelsäurehaltigem Weingeist ausziehen.

Untersuchung der China regia.

R. Schwarz *) hat die Königschinarinde, welche von Cinchona lancifolia Mutis herstammen soll, untersucht. Sie enthält zwei Basen, Cinchonin und Chinin, und drei Säuren, Chinasäure, Chinagerbsäure und Chinovasäure, aufserdem auch ein Zersetzungsproduct der Chinagerbsäure, das Chinaroth. Nach dem Auskochen der zerkleinerten Rinde mit Wasser sind alle diese Substanzen in dem Decocte enthalten; durch wiederholtes Auskochen mit Wasser können die Chinasäure und die Chinagerbsäure vollständig entzogen werden, während die Hauptmasse des Chinaroths und der Chinovasäure ungelöst in der Rinde bleibt. — Genauer untersucht wurden die Chinovasäure, die Chinagerbsäure und das Chinaroth.

*) Wiener Acad. Ber. VII, 247 (Juli 1851).

Chinovasäure. — Die mit kochendem Wasser vollständig ausgezogene Rinde wurde mit dünner Kalkmilch gekocht; durch Filtriren des Decocts wurde eine gelbliche Flüssigkeit erhalten, aus welcher Salzsäure gelatinöse Flocken von Chinovasäure in reichlicher Menge fällte. Zur Reindarstellung dieser Säure wurde ihr Kalksalz in Wasser gelöst mit Thierkohle behandelt, die filtrirte Lösung mit Salzsäure zersetzt, die niedergeschlagene Säure ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Schwarz nimmt für die Chinovasäure die von Hlasiwetz *) aufgestellte Formel C_{12} H_9 O_3 an; seine Analysen sind an dem unten angeführten Orte bereits mitgetheilt worden.

Chinagerbsäure. — Zerstofsene Chinarinde wurde mit Wasser ausgekocht, und das Decoct mit etwas gebrannter Magnesia versetzt, die durch Aufnahme von etwas Chinaroth sich braunroth färbte. Die abfiltrirte Flüssigkeit gab mit essigsaurem Bleioxyd einen braunrothen Niederschlag, der unter Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Bei dem Schwefelblei blieb Chinovasäure und etwas Chinaroth zurück; die davon abfiltrirte Flüssigkeit gab mit dreibasisch-essigsaurem Bleioxyd einen braunrothen Niederschlag, welcher sich in Essigsäure theilweise löste, während Chinaroth mit etwas Bleioxyd verbunden zurückblieb. Die essigsaure Lösung gab mit Ammoniak einen lichtgelben Niederschlag, der nach dem Waschen mit Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wurde durch Zusatz einer kleinen Menge von alkoholischer Bleizuckerlösung von etwas Schwefelwasserstoff befreit, vom Schwefelblei abfiltrirt, und durch weiteren Zusatz von alkoholischer Bleizuckerlösung gefällt. Der lichtgelbe Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure im luftleeren Raume getrocknet, unter möglichster Vermeidung, dafs Sauerstoffabsorption hätte

*) Diese Ann. LXXIX, 145.

stattfinden können. Die so dargestellte Bleioxydverbindung enthielt 53,49 pC. Bleioxyd; die damit verbundene Substanz auf 100 berechnet :

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	55,70	C_{28}	55,81
Wasserstoff	4,60	H_{13}	4,31
Sauerstoff	39,70	O_{15}	39,88
	100,00		100,00.

Schwarz stellt für diese Bleioxydverbindung die Formel $C_{28}H_{13}O_{15}$ + 3 PbO auf, welche er als aus $C_{14}H_{6}O_{7}$, 2 PbO + C_{14} H_{6} O_{7}, PbO, HO zusammengesetzt betrachtet. Für das Hydrat der Chinagerbsäure nimmt er die Formel C_{14} H_{8} O_{9} an. Durch Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff und Verdunstenlassen des Filtrats im luftleeren Raume bei möglichster Vermeidung von Sauerstoffzutritt wurde eine stark hygroscopische gelbliche Masse erhalten, die indefs doch einen gröfseren Sauerstoffgehalt (44,75 pC. Kohlenstoff, 5,49 Wasserstoff, 49,76 Sauerstoff) ergab, als letzterer Formel entspricht.

Eine concentrirte wässerige Lösung der Chinagerbsäure wird durch Sieden mit etwas Salzsäure zersetzt, unter Ausscheidung rother Flocken, die sich in alkalischen Flüssigkeiten mit lauchgrüner Farbe lösen. Bei der trocknen Destillation der Chinagerbsäure entwickelt sich ein schwacher Geruch nach Phenol.

Die Chinagerbsäure nimmt mit Begierde Sauerstoff auf, namentlich bei Gegenwart von Alkalien.

Chinaroth. — Zu seiner Darstellung wurde mit Wasser ausgekochte Chinarinde mit verdünntem Ammoniak ausgezogen, und die rothbraune Flüssigkeit mit überschüssiger Salzsäure versetzt, wo Chinovasäure und Chinaroth sich in rothbraunen Flocken ausschieden. Durch Behandlung mit dünner Kalkmilch wurde eine lösliche Verbindung der Chinovasäure und eine unlösliche Verbindung des Chinaroths erhalten, letztere mit Salzsäure zer-·t, das Chinaroth nochmals in verdünntem Ammoniak gelöst,

mit Salzsäure niedergeschlagen, nach dem Auswaschen mit Wasser in Weingeist gelöst und diese Lösung zur Trockne verdampft. Das so dargestellte Chinaroth bildet nach dem Trocknen eine chocoladebraune, in Wasser fast unlösliche Masse, die sich in Alkohol, Aether und Alkalien in grofser Menge mit dunkelrother Färbung löste. Für das bei 100° getrocknete Chinaroth giebt Schwarz die Formel C_{12} H_7 O_7 :

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	53,63	53,33
Wasserstoff	5,36	5,19
Sauerstoff	41,01	41,48
	100,00	100,00.

Hiernach müfste die Chinagerbsäure C_{14} H_8 O_9 3 Aequivalente Sauerstoff aufnehmen, um 1 Aeq. Chinaroth, 2 Aeq. Kohlensäure und 1 Aeq. Wasser zu bilden. — Eine mit einigen Tropfen Ammoniak versetzte und dann in einer Glasröhre mit atmosphärischer Luft in Berührung gebrachte Lösung von Chinagerbsäure absorbirt rasch Sauerstoff; auf Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure entwickelt sich dann Kohlensäure, und Flocken von Chinaroth scheiden sich aus. Auf dem leichten Uebergang der Chinagerbsäure in Chinaroth beruht es nach Schwarz, dafs in der Chinarinde so wenig von ersterer und so viel von letzterer Substanz enthalten ist.

Ueber das Kraut der Asperula odorata.

Bleibtreu *) hatte in dem Kraut der Asperula odorata *Cumarin* nachgewiesen; die andern Bestandtheile dieses Krauts hat R. Schwarz **) auf Rochleder's Veranlassung unter-

*) Diese Ann. LIX, 177.

**) Wiener Acad. Ber. VI, 446 (April 1851).

sucht, welcher letztere die Bestandtheile der zur Familie der Rubiaceen gehörigen Pflanzen überhaupt zum Gegenstand umfassender Untersuchungen gemacht hat. Schwarz fand in diesem Kraut aufser dem Cumarin eine Gerbsäure, welche die Eisenoxydsalze intensiv grün färbt und von ihm als *Aspertannsäure* bezeichnet worden ist, und einen farblosen Körper, welcher mit Salzsäure oder Schwefelsäure erhitzt ein grünes, in Wasser unlösliches Zersetzungsproduct liefert; letzterer Körper ist identisch mit der von Rochleder in der Wurzel und von Willigk in dem Kraut von Rubia tinctorum aufgefundenen *Rubichlorsäure* (vergl. S. 327 ff.). Noch sind in dem Kraut von Asperula odorata zwei Säuren in sehr kleiner Menge erhalten, deren Reindarstellung nicht gelang, von denen aber die eine nach Schwarz's Vermuthung wahrscheinlich mit der Catechusäure, die andere mit der Citronsäure identisch ist.

Aspertannsäure. — Das wässerige Decoct des Krautes färbt sich bei Zusatz einer verdünnten Lösung eines Eisenoxydsalzes dunkelgrün. Mit Bleizuckerlösung entsteht ein schmutziggrüner Niederschlag, der, aufser Schwefelsäure und Phosphorsäure, Aspertannsäure, Catechusäure (?), Citronsäure (?), das theilweise veränderte Chlorophyll, kleine Mengen von Fett und etwas Cumarin enthält; in der von diesem Niederschlag getrennten hellgelben Flüssigkeit giebt dreibasisch-essigsaures Bleioxyd einen citrongelben Niederschlag, welcher ebenfalls Aspertannsäure, etwas Rubichlorsäure und Spuren von Cumarin enthält. Die vom letztern Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit giebt auf Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag, welcher Rubichlorsäure und Zucker enthält.

Zur Untersuchung der Aspertannsäure wählte Schwarz hauptsächlich Bleioxydverbindungen derselben. Alkalien und alkalische Erden erhöhen in Berührung mit der Säure die Begierde derselben, Sauerstoff anzuziehen, und lassen defshalb die

Bereitung von Salzen derselben nicht gelingen; Kupferoxyd giebt an die Säure Sauerstoff ab.

Das Kraut wurde mit Weingeist ausgekocht, das Decoct filtrirt, das Filtrat durch Abdestilliren von Weingeist concentrirt, mit Wasser vermischt, von den sich ausscheidenden grünen, aus Chlorophyll und etwas Fett bestehenden Flocken getrennt und mit wässerigem einfach-essigsaurem Bleioxyd gefällt. Der schmutzig-grüne, harzartig klebende Niederschlag wurde nach dem Auswaschen mit Wasser mit Essigsäure übergossen, wo er sich theilweise löste; die gelbe Lösung wurde theilweise mit absolutem Alkohol gefällt, der entstehende graue Niederschlag abfiltrirt, und die Flüssigkeit dann mit absolutem Alkohol vollends ausgefällt. Der letztere Niederschlag ergab nach dem Auswaschen mit Alkohol und Trocknen bei 100° eine Zusammensetzung, welche Schwarz durch die Formel $C_{56}H_{33}O_{33}$, 6 PbO $= 4\ (C_{14}\ H_8\ O_8) + 6\ PbO + HO$ darstellt:

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	25,85	25,79
Wasserstoff	2,50	2,53
Sauerstoff	20,68	20,29
Bleioxyd	50,97	51,39
	100,00	100,00.

Die von diesem Bleisalz abfiltrirte Flüssigkeit gab mit dreibasisch-essigsaurem Bleioxyd einen eigelben Niederschlag, der mit Weingeist gewaschen und unter Alkohol durch Schwefelwasserstoff zersetzt wurde; die vom Schwefelblei getrennte und von Schwefelwasserstoff befreite Flüssigkeit gab mit alkoholischer Lösung von einfach-essigsaurem Bleioxyd einen citrongelben Niederschlag, für dessen Zusammensetzung (nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen bei 100°) Schwarz die Formel $C_{28}\,H_{15}\,O_{15}$, 3 PbO $= C_{14}\ H_7\ O_7$, 2 PbO $+ C_{14}\ H_7\ O_7$, PbO, HO aufstellt:

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	26,26	26,21
Wasserstoff	2,50	2,46
Sauerstoff	18,86	18,95
Bleioxyd	52,38	52,38
	100,00	100,00.

Der grüne Niederschlag aus dem wässerigem Decoct des Krautes mit einfach-essigsaurem Bleioxyd wurde mit Wasser ausgewaschen, mit Essigsäure behandelt, die essigsaure Lösung mit wenig dreibasisch-essigsaurem Bleioxyd versetzt, der entstehende Niederschlag entfernt, und die Flüssigkeit dann vollständig mit dreibasisch-essigsaurem Bleioxyd ausgefällt. Für diesen Niederschlag, mit Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet, giebt Schwarz die Formel $C_{56} H_{30} O_{30}$, 9 PbO $= 4 C_{14} H_7 O_7 + 9 PbO + 2 HO$ oder $= 2 (C_{14} H_7 O_7, 3 PbO) + 2 C_{14} H_8 O_8, 3 PbO$:

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	29,69	20,86
Wasserstoff	1,83	1,86
Sauerstoff	15,47	14,99
Bleioxyd	62,01	62,29
	100,00	100,00.

Schwarz betrachtet es als aus diesen Analysen ersichtlich, dafs in den Salzen eine Säure enthalten sey, welche 14 Aequivalente Kohlenstoff und Wasserstoff und Sauerstoff zu gleichen Aequivalenten enthalte. Um die Säure im isolirten Zustand zu erhalten, zersetzte er ein Bleioxydsalz unter Wasser mit Schwefelwasserstoff und dampfte die gelbe Flüssigkeit im Wasserbad in einem Strom von Kohlensäure zur Trockne ein. Der Rückstand war schwach bräunlich, geruchlos, von säuerlichem zusammenziehendem Geschmack, leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer löslich in Aether, an der Luft begierig Feuchtigkeit und auch Sauerstoff anziehend. Für die bei 100° getrocknete Säure giebt er die Formel $C_{14} H_9 O_9$:

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	51,08	50,90
Wasserstoff	5,19	5,45
Sauerstoff	43,73	43,65
	100,00	100,00.

Die Lösung dieser Säure in Wasser giebt mit verdünntem wässerigem Eisenchlorid dunkelgrüne Färbung ohne Niederschlag, mit salpetersaurem Silberoxyd eine Abscheidung von metallischem Silber, mit Eiweifs und Leimlösung keine Fällung, mit Kupferoxydsalzen dunkelgrüne Färbung, mit neutralen und basischen Bleisalzen gelbe Niederschläge.

Alkalien bewirken eine braunrothe Färbung der Flüssigkeit, die unter Sauerstoffabsorption dunkler, zuletzt undurchsichtig schwarzbraun wird. Eine so veränderte Flüssigkeit wurde mit Essigsäure neutralisirt, mit einfach-essigsaurem Bleioxyd versetzt, der entstehende geringe rothbraune Niederschlag entfernt, und die Flüssigkeit mit dreibasisch-essigsaurem Bleioxyd gefällt. Die Zusammensetzung dieses röthlich-grauen, mit Weingeist gewaschenen und bei 100° getrockneten Niederschlags drückt Schwarz aus durch $C_{36}H_{20}O_{26} + 18\,PbO = 2(C_{12}H_5O_7, 5\,PbO) + C_{12}H_5O_7, 3\,PbO + 5\,(PbO, HO)$:

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	8,69	8,80
Wasserstoff	0,83	0,81
Sauerstoff	8,48	8,58
Bleioxyd	82,00	81,81
	100,00	100,00.

Er glaubt, dafs bei der Einwirkung des Sauerstoffs auf die Aspertannsäure bei Gegenwart von Kali C_2H_2 in irgend einer Form austreten, während der Rest der Atome mit der Basis vereinigt bleibe.

Als eine Lösung reiner Säure mit kohlensaurem Kupferoxyd gelinde erwärmt wurde, bildete sich eine grüne Flüssigkeit, aus

welcher Alkohol einen grünen Niederschlag fällte. Nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen bei 100° wurde derselbe graubraun; er ergab 38,13 pC. Kupferoxyd, oder 33,98 Kupferoxydul, in welcher letztern Form das Kupfer nach Schwarz in dem Salz enthalten ist; nach Abzug des Kupferoxyduls hat die damit verbundene Säure folgende Zusammensetzung, die Schwarz durch die Formel $C_{14}H_{12}O_{15} = C_{14}H_7O_{10} + 5HO$ ausdrückt:

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	38,88	38,88
Wasserstoff	5,43	5,55
Sauerstoff	55,69	55,57
	100,00	100,00.

Er glaubt, die Zersetzung beruhe hier darauf, dafs aus $C_{14}H_8O_8$ 1 Aeq. Wasserstoff austrete und durch 2 Aeq. Sauerstoff, theilweise aus dem Kupferoxyd, ersetzt werde.

Wird eine wässerige Lösung von Aspertannsäure mit mäfsig verdünnter Schwefelsäure gekocht, bis die neutralisirte Flüssigkeit mit Eisenchloridlösung nicht mehr grüne Färbung hervorbringt, die Schwefelsäure durch eine dazu eben hinreichende Menge von dreibasisch-essigsaurem Bleioxyd entfernt und die von dem schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit mit dreibasisch-essigsaurem Bleioxyd vollends gefällt, so entsteht ein lichtgelber Niederschlag, dessen Zusammensetzung Schwarz durch die Formel $C_{60}H_{21}O_{21}, 9PbO = 4(C_{12}H_4O_4, 2PbO) + C_{12}H_4O_4, PbO, HO$ ausdrückt:

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	23,06	23,11
Wasserstoff	1,48	1,34
Sauerstoff	10,52	10,91
Bleioxyd	64,94	64,64
	100,00	100,00.

Schwarz glaubt, die hierin enthaltene Säure habe im freien Zustand die Formel $C_{12}H_6O_6$, und entstehe aus der

Aspertannsäure C_{14} H_8 O_8 durch Austreten von C_2 H_2 O_2, welche Elemente vielleicht als Essigsäure austreten.

Rubichlorsäure. Diese Säure findet sich höchstens in Spuren in dem Niederschlag, welchen einfach-essigsaures Bleioxyd in dem wässerigen Decoct des Krautes hervorbringt; mehr ist in dem Niederschlag enthalten, den die von dem vorhergehenden abfiltrirte Flüssigkeit mit dreifach-basischem essigsaurem Bleioxyd giebt; aber die gröfste Menge ist in dem Niederschlag, welcher aus der von dem vorhergehenden abfiltrirten Flüssigkeit durch Ammoniak hervorgebracht wird. Dieser letzte Niederschlag enthält auch etwas Zucker. Er wurde mit Alkohol gewaschen, und in wasserfreiem Alkohol mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt; die vom Schwefelblei getrennte und von Schwefelwasserstoff befreite Flüssigkeit wurde mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Bleioxyd, der einige Tropfen Ammoniak zugesetzt waren, vermischt. Der hierbei entstehende Niederschlag wurde bei dem Trocknen im luftleeren Raume über Schwefelsäure und Aetzkali gelb und durchsichtig; seine Zusammensetzung drückt Schwarz aus durch die Formel $C_{42}H_{30}O_{33}$, 8 PbO = 3 C_{14} H_8 O_9, 2 PbO + 6 (PbO, HO) :

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	17,56	17,51
Wasserstoff	2,09	2,68
Sauerstoff	18,27	18,37
Bleioxyd	62,08	62,04
	100,00	100,00.

Diese Säure gab bei Erwärmen mit Salzsäure Ameisensäure und einen grünen flockigen Niederschlag von *Chlorrubin* (vergl. S. 329), für dessen Zusammensetzung nach dem Trocknen im luftleeren Raume Schwarz C_{12} H_6 O_5 fand :

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	61,17	61,01
Wasserstoff	5,07	5,08
Sauerstoff	33,76	33,91
	100,00	100,00.

Der Niederschlag, welchen einfach-essigsaures Bleioxyd in einem wässerigen Decoct des Krauts hervorbringt, löst sich, wie oben erwähnt wurde, theilweise in Essigsäure. Aus dem, was hierbei ungelöst bleibt, erhielt Schwarz nach einem ähnlichen Verfahren, wie es Rochleder zur Darstellung der Citronsäure angewendet hatte (S. 322), eine organische Säure, deren Reactionen mit denen der *Citronsäure* übereinkamen, die er indefs nicht im krystallisirten Zustande darstellen konnte. In der essigsauren Lösung entsteht auf Zusatz weniger Tropfen von basisch-essigsaurem Bleioxyd ein gelber Niederschlag, welcher bei dem Trocknen bei 100° grün wird, während das bei weiterem Zusatz sich niederschlagende aspertannsaure Bleioxyd bei 100° seine Farbe nicht verändert; in dem erstern Bleioxydsalz vermuthet Schwarz *Catechusäure*, die er indefs gleichfalls nicht isolirt darstellen konnte.

Ueber einige Bestandtheile des Safrans (Crocus sativus).

Quadrat *) hat den Farbstoff des Safrans in folgender Weise dargestellt. Der Safran wurde vollständig mit Aether ausgezogen und dann mit Wasser ausgekocht; die klare wässerige Lösung wurde mit basisch-essigsaurem Bleioxyd gefällt, der entstehende rothe Niederschlag mit Wasser ausgewaschen, in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und der Niederschlag gut ausgesüfst. Letzterem wurde durch kochenden Weingeist der darin enthaltene Farbstoff entzogen, die weingeistige Lösung im Wasserbad zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Wasser behandelt, und die wässerige Lösung zur

---

*) Wiener Acad. Ber. VI, 543 (Mai 1851).

Trockne eingedampft. Der so dargestellte Farbstoff ist ein morgenrothes, geruchloses Pulver, welches in Wasser mit gelber Farbe löslich ist; eine Spur einer alkalischen Basis vermehrt seine Löslichkeit in hohem Grade. Er löst sich leicht in Alkohol, schwer in Aether. Durch concentrirte Mineralsäuren wird der Farbstoff unter verschiedenartiger Färbung zersetzt. Aus der wässerigen oder alkalischen Lösung des Farbstoffs wird er auf Zusatz verdünnter Mineralsäuren in bräunlichrothen Flocken, jedoch nicht mehr in reinem Zustande, abgeschieden; auch organische Säuren, wie Weinsäure, Gerbsäure und Gallussäure, bewirken die Abscheidung rother Flocken. Verdünnte Lösungen der Alkalien nehmen den Farbstoff leicht auf und färben sich dabei gelb; concentrirte Lösungen wirken bei der Kochhitze des Wassers zersetzend auf den Farbstoff und bei der Destillation geht ein ölartiger Körper über, welcher einen von dem des Safranöls verschiedenen Geruch hat, leichter ist als Wasser, aber nach längerer Zeit zu einer im Wasser untersinkenden bräunlichen Masse wird. Bei dem Erhitzen des reinen Farbstoffs auf 120° färbt er sich schwärzlichbraun, bei 150° wird er rothglänzend, bei 180° rothbraun unter Aufblähen, und über 200° zersetzt er sich gänzlich.

Der Farbstoff enthält keinen Stickstoff; bei 100° getrocknet ergab er eine der Formel $C_{20}\ H_{13}\ O_{11}$ entsprechende Zusammensetzung:

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	54,54	54,30
Wasserstoff	5,96	5,88
Sauerstoff	39,50	39,82
	100,00	100,00.

Eine durch Fällung der wässerigen Lösung mit basisch-essigsaurem Bleioxyd bereitete, bei 100° getrocknete rothe Bleioxydverbindung führte zu der Formel $3\ PbO,\ C_{20}\ H_{13}\ O_{11}$:

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	21,81	21,55
Wasserstoff	2,31	2,33
Sauerstoff	15,92	15,80
Bleioxyd	59,96	60,32
	100,00	100,00.

Die wässerige Lösung des Farbstoffs giebt mit Kupferoxydsalzen einen grünen, mit Kalk- oder Barytwasser einen gelben Niederschlag.

Der Safran enthält ferner ein flüchtiges Oel, welchem er seinen eigenthümlichen Geruch verdankt. Bei Destillation mit Wasser giebt er ein gelbes Oel, welches specifisch leichter ist als Wasser, angenehm riecht und nach kurzer Zeit zu einer weifslichen, in Wasser untersinkenden Masse wird.

Bei dem Verdunsten eines ätherischen Auszugs des Safrans bleibt ein gelblicher fetter Körper, welcher mit heifsem Wasser behandelt beim Erkalten eine schneeweifse Masse liefert, deren Schmelzpunkt bei ungefähr 48° liegt. Diese löst sich in kochendem Alkohol, und krystallisirt beim Erkalten zum Theil heraus.

Der Safran enthält auch Traubenzucker und eine, wie es scheint, eigenthümliche Säure. Er hinterliefs bei dem Verbrennen 8,93 pC. alkalisch reagirende Asche, welche Kohlensäure, Schwefelsäure, Kieselerde, Phosphorsäure, Chlormetalle, Kalk, Magnesia, Kali und Natron enthielt.

Ueber die Verbindungen des Zuckers mit Kalk.

Péligot *) hat Untersuchungen über die Verbindungen des Zuckers mit Kalk angestellt, welche theilweise schon länger Bekanntes bestätigen. Aus der Auflösung von Kalk in Zucker-

*) Compt. rend. XXXII, 333.

lösung wird durch Alkohol ein weifser Niederschlag gefällt, welcher durch das Trocknen zu einer brüchigen, harzähnlichen Substanz wird, stets 14 pC. Kalk enthält, und nach der Formel $C_{12} H_{11} O_{11}$, CaO zusammengesetzt ist. Diese Substanz ist sehr leicht löslich in Wasser; wird die Lösung erhitzt, so trübt sie sich und coagulirt selbst; bei dem Erkalten tritt wieder vollständige Auflösung ein. Dadurch, dafs man die Flüssigkeit in einem dazu besonders vorgerichteten Apparate siedendheifs filtrirt, läfst sich der in der Hitze ausgeschiedene Körper isoliren. So dargestellt ist derselbe in kaltem und in siedendem Wasser fast unlöslich; nach gehörigem Auswaschen und Trocknen (unter Abschlufs der Kohlensäure der Luft) bei 110° ergab er die Zusammensetzung $C_{12} H_{11} O_{11}$, 3 CaO, mit 32,9 pC. Kalk. 1 Theil dieser Substanz braucht mehr als 100 kaltes, mehr als 200 siedendes Wasser zu seiner Lösung. Bei dem Erhitzen einer mit Kalk gesättigten Zuckerlösung scheidet sich also diese an Kalk reichere Verbindung aus, und das Verschwinden des Niederschlags bei dem Abkühlen beruht darauf, dafs sich diese Verbindung mit dem in der Lösung enthaltenen Zucker wieder zu der leichtlöslichen Verbindung $C_{12} H_{11} O_{11}$, CaO vereinigt.

Die Menge Kalk, welche sich in einer Zuckerlösung auflöst, ist je nach dem specifischen Gewichte der letztern verschieden. Péligot fand Soubeiran's Behauptung *), dafs sich bei einem Ueberschufs von Kalk stets eine Verbindung 2 $C_{12}H_{11}O_{11}$, 3 CaO bilde, ungegründet. Péligot erhielt folgende Resultate, wo die Zusammensetzung und das specifische Gewicht der angewendeten Zuckerlösung, das specifische Gewicht der daraus entstehenden mit Kalk gesättigten Lösung (der Kalk wurde im Ueberschufs aber sehr allmälig zugesetzt), und der Gehalt des bei 120° getrockneten, durch Verdampfen der letztern Lösung erhaltenen Rückstands an Kalk und Zucker angegeben sind :

---

*) Diese Annalen XLIII, 229.

Zucker auf 100 Wasser	Spec. Gew. d. Zuckerlösung	Spec. Gew. d. mit Kalk gesättigten Lösung	100 Rückstand enthalten	
			Kalk	Zucker
40,0	1,122	1,179	21,0	79,0
37,5	1,116	1,175	20,8	79,2
35,0	1,110	1,166	20,5	79,5
32,5	1,103	1,159	20,3	79,7
30,0	1,096	1,148	20,1	79,9
27,5	1,089	1,139	19,9	80,1
25,0	1,082	1,128	19,8	80,2
22,5	1,075	1,116	19,3	80,7
20,0	1,068	1,104	18,8	81,2
17,5	1,060	1,092	18,7	81,3
15,0	1,052	1,080	18,5	81,5
12,5	1,044	1,067	18,3	81,7
10,0	1,036	1,053	18,1	81,9
7,5	1,027	1,040	16,9	83,1
5,0	1,018	1,026	15,3	84,7
2,5	1,009	1,014	13,8	86,2

Péligot glaubt, dafs sich bei der Auflösung von Kalk in Zuckerlösung zunächst die Verbindung $C_{12} H_{11} O_{11}$, CaO bilde, und dafs diese Verbindung dann noch um so viel mehr weiteren Kalk auflösen könne, je concentrirter die Flüssigkeit sey.

Barreswil *) beobachtete, dafs der kohlensaure Kalk in einer Lösung von Zuckerkalk löslich ist. So bildet sich bei dem ersten Einleiten von Kohlensäure in eine Lösung von Zuckerkalk keine Fällung, sondern erst später; Chlorcalcium giebt mit kohlensaurem Natron in einer Lösung von Zuckerkalk keinen Niederschlag.

Nach Bobierre **) löst sich auch phosphorsaurer Kalk, 3 CaO, PO_5, in der Lösung von Zuckerkalk, und zwar frisch gefällter reichlicher als vorher geglühter.

---

*) Compt. rend. XXXII, 469.

**) Compt. rend. XXXII, 859.

Ueber die Zusammensetzung der Dulcose.

Laurent *) hatte vor einiger Zeit einen aus Madagascar stammenden, dem Zucker ähnlichen Körper untersucht, welchen er Dulcose nannte, als mit Traubenzucker homolog betrachtete und für dessen Zusammensetzung er die Formel C_{28} H_{28} O_{24} oder C_{14} H_{14} O_{12} aufstellte. — Nach Jacquelain **), welcher diesen Körper als *Dulcin* bezeichnet, schmilzt derselbe bei 182° unter Verlust einer unerheblichen Menge Wasser, und erstarrt er bei 181°; bei 275° fängt er an sich zu zersetzen. Dieser Körper ist nicht gährungsfähig und dreht die Polarisationsebene nicht. In der krystallisirten Substanz fand Jacquelain 39,6 bis 39,9 pC. Kohlenstoff und 7,6 bis 7,8 pC. Wasserstoff, in der geschmolzenen 39,7 pC. Kohlenstoff und 7,7 pC. Wasserstoff; er stellt dafür die Formel $C_{10}H_{12}O_{10}$ auf, welche 39,5 pC. Kohlenstoff und 7,9 pC. Wasserstoff verlangt. — Laurent ***) fand bei wiederholter Analyse der krystallisirten Substanz 39,2 pC. Kohlenstoff und 7,6 pC. Wasserstoff, und schlug nun dafür die Formel C_{14} H_{16} O_{14} = C_{14} H_{14} O_{12} + 2 HO vor, welche 39,6 pC. Kohlenstoff und 7,6 pC. Wasserstoff verlangt. Später †) erkannte er indefs auch an, dafs diese neue Zuckerart mit Mannit isomer seyn könne, sofern die Zusammensetzung auch mit der Formel des Mannits C_{12} H_{14} O_{12} übereinstimmt, welche 39,6 pC. Kohlenstoff und 7,7 pC. Wasserstoff verlangt.

---

*) Diese Annalen LXXVI, 358.

**) Laurent und Gerhardt's Compt. rend. 1851, 21.

***) Compt. rend. XXXI, 694.

†) Laurent und Gerhardt's Compt. rend. 1851, 29.

Ueber zusammengesetzte Harnstoffe.

Wurtz *) hat die Resultate von Untersuchungen über diesen Gegenstand mitgetheilt. Unter den Verbindungsreihen, welche man mit den s. g. zusammengesetzten Ammoniaken darstellen kann, bieten wenige unter dem theoretischen Gesichtspunkt betrachtet so viel Interesse, als die an den gewöhnlichen Harnstoff sich anschliefsenden. Die verschiedenen Glieder dieser Reihe bilden sich, wie der Harnstoff, durch die gegenseitige Einwirkung der Cyansäure und irgend einer von dem Ammoniak sich ableitenden Basis. Läfst man z. B. Cyansäure auf Methylamin einwirken, so bildet sich, wie Wurtz schon früher angab **), eine Substanz, die zu dem gewöhnlichen Harnstoff in derselben Beziehung steht, wie das Methylamin zu dem Ammoniak. Man mufs sie als Harnstoff betrachten, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Methyl C_2H_3 vertreten ist; die Substanz ist Methyl-Harnstoff $C_4H_6N_2O_2 = C_2\left\{\begin{matrix}H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}N_2O_2$. Zur Darstellung dieser Substanz genügt es, Lösungen von schwefelsaurem Methylamin und cyansaurem Kali zusammen zu verdampfen, und den Rückstand mit Alkohol zu behandeln; das sich durch doppelte Zersetzung bildende cyansaure Methylamin erleidet unter dem Einflufs der Wärme eine ähnliche Umwandlung, wie das cyansaure Ammoniak, es verwandelt sich in eine harnstoffartige Verbindung, welche von dem gewöhnlichen Harnstoff durch den Mehrgehalt an C_2H_2 verschieden ist.

Es wäre leicht, statt des Methylamins eine andere von dem Ammoniak sich ableitende Basis anzuwenden, und auf dieselbe Art eine Reihe von Substanzen darzustellen, welche dem Harn-

*) Compt. rend. XXXII, 414.

**) Diese Annalen LXXVI, 322.

stoff analog sind. Es ist indefs bequemer, zur Darstellung dieser Substanzen ein anderes Verfahren anzuwenden, welches darin besteht, statt der Cyansäure selbst die Aetherarten derselben mit Ammoniak zu behandeln. Nicht nur das gewöhnliche Ammoniak, sondern auch die zusammengesetzten Ammoniake und gewisse natürlichvorkommende flüchtige Basen wirken heftig auf die Aetherarten der Cyansäure ein. Die zahlreichen auf diese Art sich bildenden Verbindungen haben alle das gemeinsam, dafs sie auf Lackmuspapier neutral reagiren, sich mit Salpetersäure mehr oder weniger leicht verbinden, und unter dem Einflufs von Kali zu Kohlensäure und einem Ammoniak zerfallen. Ihre Zusammensetzung wird durch die gemeinsame Formel $C_m H_n N_2 O_2$ ausgedrückt; Wurtz bezeichnet sie als *zusammengesetzte Harnstoffe*, weil sie als gewöhnlicher Harnstoff zu betrachten sind, in welchem Ein oder mehrere Aeq. Wasserstoff durch Ein oder mehrere Aeq. eines Atomencomplexes ersetzt sind.

Die Eigenschaften und Formeln der von Wurtz bereits erhaltenen zusammengesetzten Harnstoffe sind folgende :

Methyl-Harnstoff, $C_4 H_6 N_2 O_2 = C_2 \left\{\begin{matrix} H_3 \\ C_2 H_3 \end{matrix}\right\} N_2 O_2$. Er krystallisirt in langen durchsichtigen Prismen, welche zerfliefslich sind. Die neutral reagirende wässerige Lösung giebt, wenn sie etwas concentrirt ist, mit Salpetersäure einen Niederschlag, wie eine Lösung von gewöhnlichem Harnstoff. Der salpetersaure Methyl-Harnstoff, $C_4 H_6 N_2 O_2$, $N HO_6$, ist weit weniger löslich in Wasser, als der Methyl-Harnstoff selbst.

Dimethyl-Harnstoff, $C_6 H_8 N_2 O_2 = C_2 \left\{\begin{matrix} H_2 \\ (C_2 H_3)_2 \end{matrix}\right\} N_2 O_2$. Diese Substanz krystallisirt leicht, schmilzt gegen 97°, verändert sich nicht an der Luft, kann ohne Zersetzung verflüchtigt werden, und ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich. Nach der Zusammensetzung wie nach den Eigenschaften ist diese Verbindung identisch mit der von Wurtz durch Einwirkung von

Wasser auf cyansaures Methyloxyd erhaltenen *), aber sie ist ganz verschieden von dem isomeren Aethyl-Harnstoff. Durch Einwirkung von Kali wird der Dimethyl-Harnstoff zu Kohlensäure und Methylamin :

$$C_6\, H_8\, N_2\, O_2 + 2\, KO + 2\, HO = 2\, (KO, CO_2) + 2\, C_2\, H_5\, N.$$

Seine Bildung aus dem cyansauren Methyloxyd ($C_4H_3NO_2$) durch Wasser oder durch Methylamin erklärt sich nach den Formeln

$$2\, C_4\, H_3\, NO_2 + 2\, HO = 2\, CO_2 + C_6\, H_8\, N_2\, O_2$$
$$C_4\, H_3\, NO_2 + C_2\, H_5\, N = C_6\, H_8\, N_2\, O_2.$$

Der nach der einen oder der anderen Weise erhaltene Dimethyl-Harnstoff giebt mit Salpetersäure eine Verbindung $C_6\, H_8\, N_2\, O_2$, $N\, HO_6$.

Aethyl-Harnstoff, $C_6\, H_8\, N_2\, O_2 = C_2 \begin{Bmatrix} H_3 \\ C_4\, H_5 \end{Bmatrix} N_2\, O_2$. Diese Verbindung ist leichtlöslich in Wasser und in Alkohol, und krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in grofsen etwas gestreiften Prismen. Diese Krystalle zersetzen sich gegen 200°, unter Entwicklung von Ammoniak und Bildung verschiedener fester Zersetzungsproducte, über welche Wurtz später Genaueres mittheilen wird. Die wässerige Lösung des Aethyl-Harnstoffs wird durch Chlor zersetzt; es bildet sich eine schwere chlorhaltige Flüssigkeit, welche manchmal bis zum andern Tage krystallinisch fest wird. Mit Salpetersäure giebt die wässerige Lösung des Aethyl-Harnstoffs keinen Niederschlag, aber eine krystallisirte Verbindung von Salpetersäure mit Aethyl-Harnstoff erhält man leicht, wenn man die saure Lösung beider Substanzen in dem luftleeren Raume verdunsten läfst.

Diäthyl-Harnstoff, $C_{10}\, H_{12}\, N_2\, O_2 = C_2 \begin{Bmatrix} H_2 \\ (C_4\, H_5)_2 \end{Bmatrix} N_2\, O_2$ ist der von Wurtz früher **) durch Einwirkung von Wasser

*) Diese Annalen LXXI, 329.

**) Daselbst LXXI, 328.

auf das cyansaure Aethyloxyd dargestellte Körper; er bildet sich auch bei Einwirkung von Aethylamin auf cyansaures Aethyloxyd:

$$2\,C_6\,H_5\,NO_2 + 2\,HO = 2\,CO_2 + C_{10}\,H_{12}\,N_2\,O_2$$

$$C_6\,H_5\,NO_2 + C_4\,H_7\,N = C_{10}\,H_{12}\,N_2\,O_2.$$

Durch Mischung der wässerigen Lösung des Diäthyl-Harnstoffs mit Salpetersäure und Abdampfen der Flüssigkeit im Wasserbad erhält man den salpetersauren Diäthyl-Harnstoff in abgeplatteten rhombischen Prismen, welche sehr sauer und zerfliefslich sind, und die Zusammensetzung $C_{10}\,H_{12}\,N_2\,O_2,\ N\,HO_6$ haben.

Methyläthyl-Harnstoff, $C_8\,H_{10}\,N_2\,O_2 = C_2 \begin{Bmatrix} H_2 \\ C_2\,H_3 \\ C_4\,H_5 \end{Bmatrix} N_2\,O_2$, entsteht durch Einwirkung von Methylamin auf cyansaures Aethyloxyd; er ist sehr zerfliefslich.

Amyl-Harnstoff, $C_{12}\,H_{14}\,N_2\,O_2 = C_2 \begin{Bmatrix} H_3 \\ C_{10}\,H_{11} \end{Bmatrix} N_2\,O_2$, entsteht bei Einwirkung von Ammoniak auf cyansaures Amyloxyd; er bildet mit Salpetersäure eine krystallisirbare und an der Luft sich nicht verändernde Verbindung.

Aethylamyl-Harnstoff, $C_{16}\,H_{18}\,N_2\,O_2 = C_2 \begin{Bmatrix} H_2 \\ C_4\,H_5 \\ C_{10}\,H_{11} \end{Bmatrix} N_2\,O_2$, bildet sich bei Behandlung von cyansaurem Aethyloxyd mit Amylamin.

Anilin löst sich unmittelbar in cyansaurem Aethyloxyd unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Bei dem Erkalten wird die Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse von *Phenyläthyl-Harnstoff*, $C_{18}\,H_{12}\,N_2\,O_2 = C_2 \begin{Bmatrix} H_2 \\ C_{12}\,H_5 \\ C_4\,H_5 \end{Bmatrix} N_2\,O_2$. Dieser wird durch Kali langsam zu Kohlensäure, Anilin und Aethylamin zersetzt:

$$C_{18}H_{12}N_2O_2 + 2\,KO + 2\,HO = 2\,(KO, CO_2) + C_{12}H_7N + C_4H_7N.$$

Das Coniin verhält sich entsprechend, wie das Anilin. Auch das Nicotin wirkt, obgleich langsamer, auf das cyansaure Aethyl-

oxyd ein, und bildet eine in schönen Blättern krystallisirende Verbindung.

Wurtz macht darauf aufmerksam, dafs die beschriebenen Harnstoffe in zwei Gruppen zerfallen; in der einen ist 1, in der andern sind 2 Aeq. Wasserstoff des gewöhnlichen Harnstoffs durch Gruppen von Elementen ersetzt. Er versuchte, auch das 3. und das 4. Aequivalent Wasserstoff durch eine solche Gruppe zu ersetzen, indem er Diäthylamin und Triäthylamin auf cyansaures Aethyloxyd einwirken liefs, wo die Bedingungen zur Bildung von Triäthyl-Harnstoff und Tetrăthyl-Harnstoff gegeben sind:

$$C_6 H_5 NO_2 + N \begin{Bmatrix} H \\ C_4 H_5 \\ C_4 H_5 \end{Bmatrix} = C_2 \begin{Bmatrix} H \\ C_4 H_5 \\ C_4 H_5 \\ C_4 H_5 \end{Bmatrix} N_2 O_2$$

$$C_6 H_5 NO_2 + N \begin{Bmatrix} C_4 H_5 \\ C_4 H_5 \\ C_4 H_5 \end{Bmatrix} = C_2 \begin{Bmatrix} C_4 H_5 \\ C_4 H_5 \\ C_4 H_5 \\ C_4 H_5 \end{Bmatrix} N_2 O_2.$$

Es tritt in der That hierbei Einwirkung ein, allein die sich bildenden Producte sind zerfliefslicher, flüchtiger und krystallisiren schwieriger, als die oben beschriebenen Harnstoffe, so dafs Wurtz es noch nicht als entschieden betrachtet, ob Bildungen zusammengesetzterer Harnstoffe in dem Sinn der zuletzt angeführten Formeln wirklich stattfinden. Uebrigens hat A. W. Hofmann *) den Tetrăthylharnstoff durch Einwirkung von Tetrăthylammoniumoxyd auf Cyansäure dargestellt.

---

*) Diese Annalen LXXVIII, 274.

d. Analytische Beiträge.

Erkennung und Bestimmung von Phosphor und Phosphorsäure.

Svanberg und H. Struve *) empfahlen schon früher das molybdänsaure Ammoniak als das empfindlichste Reagens auf Phosphorsäure, und mehrere Chemiker haben sich in der letzten Zeit desselben bedient. Struve **) hat jetzt noch Folgendes über die Anwendung dieses Reagens mitgetheilt. Ist die auf einen Gehalt an Phosphorsäure zu prüfende Substanz in Wasser oder Salzsäure löslich, so löst man sie in möglichst wenig von einem dieser Lösungsmittel, fügt dann einen Ueberschufs einer gesättigten Lösung von molybdänsaurem Ammoniak hinzu, und darauf einen Ueberschufs an Salzsäure, bis der am Anfange sich ausscheidende weifse Niederschlag wieder verschwunden ist. Enthält die zu prüfende Substanz Phosphorsäure, so bildet sich entweder sogleich oder nach einigen Augenblicken ein gelber Niederschlag, der aus einer Verbindung von Phosphorsäure, Molybdänsäure, Ammoniak und Wasser besteht und in Säuren fast unlöslich ist. Entsteht in der Flüssigkeit nach dem Zusatz von Salzsäure kein Niederschlag, sondern nur gelbe Färbung, so ist diefs schon ein hinreichendes Anzeichen der Gegenwart von Spuren der Phosphorsäure; nach dem Concentriren der Flüssigkeit scheidet sich dann der gelbe Niederschlag aus.

Ist die zu prüfende Substanz unlöslich in Salzsäure, wie die meisten Silicate, so mufs man sie vorher mit kohlensaurem Kalinatron schmelzen, die Kieselerde abscheiden, und die Lösung auf die obige Art auf Phosphorsäure prüfen. Sicherere Resultate erhält man in einem solchen Falle, wenn man, falls das Silicat

*) Diese Annalen LXVIII, 301.

**) Journ. pract. Chem. LIV, 288.

Thonerde oder Thonerde und Eisenoxyd enthält, diese Basen durch Ammoniak fällt, und dann diesen Niederschlag auf Phosphorsäure prüft. Ist keine Thonerde vorhanden, so mufs man der Flüssigkeit Thonerdelösung zusetzen, durch Ammoniak die Thonerde fällen, und den Niederschlag prüfen. Die Thonerdelösung mufs man zuerst für sich untersuchen, ob sie frei von Phosphorsäure ist.

Die Empfindlichkeit des hier besprochenen Reagens ist noch gröfser bei Anwendung von Essigsäure. Man löst die zu prüfende Substanz in wenig Salzsäure, setzt molybdänsaures Ammoniak und überschüssige Essigsäure hinzu. Enthielt die Lösung Phosphorsäure, so zeigt sich eine dunkelgelbe Färbung und auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure bildet sich fast augenblicklich der gelbe Niederschlag. Ist so wenig Phosphorsäure vorhanden, dafs nach dem Zusatz von Essigsäure und Salzsäure keine gelbliche Färbung eintritt, so kommt diese doch bei dem Erwärmen der Flüssigkeit zum Vorschein, verschwindet aber wieder bei dem Erkalten.

Struve bestätigt H. Rose's Bemerkung, dafs nur die gewöhnliche Phosphorsäure, und nicht die Pyrophosphorsäure oder Metaphosphorsäure, mit molybdänsaurem Ammoniak obige Reaction geben; er macht jedoch darauf aufmerksam, dafs bei dem angegebenen Verfahren die Umänderung der Pyrophosphorsäure oder Metaphosphorsäure zu gewöhnlicher Phosphorsäure selbst in der Kälte so rasch, wenn auch unvollständig, vor sich geht, dafs die Reaction immer nach einigen Minuten eintritt.

Ullgren*) empficht folgende zwei Methoden zur quantitativen Bestimmung des Phosphors in metallischem Eisen und Eisenerzen.

*) Aus Oefversigt af Kongl. Vetensk. Akad. Förhandl. 1850, Nr. 3, S. 61 im Journ. pract. Chem. LIII, 33.

Nach der ersten Methode wird die salpetersaure Lösung des Eisens nach Zusatz von etwas Salzsäure im Wasserbade zur Syrupconsistenz abgedampft, und zu dieser, wieder etwas verdünnten Lösung eine Lösung von Einfach-Schwefelkalium und kieselsaurem Kali gesetzt; das Gewicht des ersteren mufs mehr betragen, als zur Fällung des Eisens erforderlich ist. Der Niederschlag enthält die vorhandenen electropositiven Metalle als Schwefelmetalle, die Kalk-, Talk- und Thonerde als kieselsaure Salze; die Flüssigkeit enthält phosphorsaures Kali und die Schwefelsalze der electronegativen Metalle. Beim Filtriren lauft anfangs eine klare, dann eine grünliche trübe Flüssigkeit ab, welches letztere man durch vorhergehenden ausreichenden Zusatz von frisch gefälltem noch feuchtem kohlensaurem Bleioxyd verhindert. Dadurch werden auch die electronegativen Schwefelmetalle ausgefällt. Der Niederschlag auf dem Filtrum wird mit Wasser ausgewaschen, welches $\frac{1}{10}$ seines Volums einer ziemlich concentrirten Lösung von kohlensaurem-Ammoniak und etwas kaustisches Ammoniak enthält. Die Lösung wird fast zur Trockne eingedampft, die Masse mit Salzsäure befeuchtet, mit Wasser verdünnt, und die eine Stunde lang erwärmte Flüssigkeit von der Kieselerde abfiltrirt. Das Filtrat enthält die Phosphorsäure und fast immer geringe Spuren eines dem Eisen ähnlichen Metalls; es wird mit Weinsäure vermischt, wodurch die Fällung dieses Metalls verhindert wird, und dann die Phosphorsäure auf gewöhnliche Weise durch schwefelsaure Talkerde gefällt. Die wichtigsten Erfordernisse für das Gelingen dieser Methode sind die möglichste Neutralität der Eisenlösung, und der stete Ueberschufs von Schwefelkalium und kieselaurem Kali während der Fällung.

Die zweite Methode wird folgendermafsen ausgeführt. Man bereitet möglichst concentrirte Lösungen von 8 Grm. Weinsäure und 14 Grm. Cyankalium. Man löst 1 Grm. Eisen in Salpetersäure unter Zusatz von etwas Salzsäure, setzt die

Weinsäurelösung und dann hinlänglich schwefelsaure Talkerdelösung hinzu, übersättigt mit grofsem Ueberschufs von Ammoniak und mischt zuletzt die Cyankaliumlösung hinzu. Zu dieser tiefrothen Flüssigkeit wird vorsichtig so lange concentrirte Schwefelkaliumlösung zugesetzt, bis die anfangs hellgelb gewordene Flüssigkeit wieder dunkel gefärbt ist. Nach ein paar Stunden findet sich in dem bedeckten Gefäfs ein heller Niederschlag, der aus sämmtlicher Phosphorsäure, an Ammoniak und Talkerde gebunden, und etwas Schwefel besteht. Er wird mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen, dann getrocknet, bis zum Verbrennen des Schwefels erhitzt, und im Platintiegel mit kohlensaurem Natronkali geschmolzen. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser ausgekocht, filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure stark angesäuert und etwas eingedampft, so dafs die Pyrophosphorsäure zu gewöhnlicher Phosphorsäure wird, welche nach Zusatz von etwas Weinsäure und überschüssigem Ammoniak durch Talkerdesalz gefällt wird. — Dieses Verfahren gründet sich auf das Verhalten der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde, in geringen Mengen in ammoniakalischen Lösungen von weinsaurem Eisenoxyd gelöst zu bleiben, in Eisencyanürkalium aber nicht. — Ist eine bemerkenswerthe Quantität Kalk in der Lösung des Eisens, so verfährt man anfangs, wie oben angegeben, setzt aber statt der Lösung des Magnesiasalzes Chlorcalciumlösung zu, zersetzt die phosphorsaure Kalkerde durch Schwefelsäure, scheidet den Gyps mittelst Alkohol ab, sättigt das Filtrat mit Ammoniak, versetzt mit Ammoniak und schliefslich mit der Auflösung eines Talkerdesalzes.

A. Reynoso *) empfiehlt zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure in phosphorsauren Salzen die Benutzung des Umstands, dafs das phosphorsaure Zinnoxyd in Salpetersäure

*) Compt. rend. XXXIII, 385.

unlöslich ist. Er bringt eine gewogene Menge reinen Zinns mit dem zu untersuchenden phosphorsauren Salz in einen Kolben, setzt überschüssige Salpetersäure zu und erhitzt zum Sieden, bis das Zinn vollständig oxydirt ist; nach dem Filtriren und Auswaschen des auf dem Filter bleibenden wird letzteres zum Rothglühen erhitzt, unter Vermeidung einer Reduction des Zinnoxyds, und noch heifs gewogen (die Verbindung von Phosphorsäure und Zinnoxyd absorbirt leicht Wasser aus der Luft); der Ueberschufs dieses Gewichts über das Gewicht des Zinnoxyds, welches sich aus der angewendeten Menge Zinn berechnet, giebt die Menge der Phosphorsäure.

Erkennung von Jod.

Nach Grange *) läfst sich Jod in einer farblosen Flüssigkeit leicht mittelst Anwendung von untersalpetriger Säure und Stärkmehl nachweisen. Werde eine von organischen oder färbenden Substanzen befreite Flüssigkeit mit einigen Tropfen Stärkmehllösung versetzt, so entstehe auf Einleiten einiger Blasen von Untersalpetersäure eine röthliche Färbung, wenn die Flüssigkeit nur 5 Millontheile Jodkalium enthalte, eine lebhafte blaue Färbung, wenn die Flüssigkeit 1 Hunderttausendtheil ihres Gewichts an Jodkalium enthalte. Die Gegenwart alkalischer Salze ändere an dieser Reaction nichts; bei Gegenwart von Kalksalzen sey die Färbung etwas blasser. Bei sehr geringem Gehalt der Flüssigkeit an Jod könne man auch dasselbe durch Untersalpetersäure in Freiheit setzen und nach Rabourdin's Methode mittelst Chloroform ausziehen. Seyen Jodmetalle und Brommetalle gleichzeitig in einer Flüssigkeit enthalten, so werden nur die ersteren durch Untersalpetersäure zersetzt.

*) Compt. rend. XXXIII, 627.

D. S. Price *) empfiehlt folgendes Verfahren. Die Flüssigkeit, welche man auf einen Gehalt an Jodmetall prüfen will, wird mit Stärkekleister versetzt und mit Salzsäure angesäuert; eine Lösung von salpetrigsaurem Kali wird dann zusetzt, wo, wenn viel Jod vorhanden ist, sogleich dunkelblaue Färbung eintritt; ist nur wenig Jod vorhanden, z. B. nur ein Zwei- oder Dreimilliontheil, so tritt die blaue Färbung erst nach einigen Secunden ein. Auf diese Weise konnte Price in Wasser $\frac{1}{1000000}$ Jod nachweisen, welches in Form von Jodkalium darin enthalten war.

Bestimmung von Brom.

L. Figuier **) schlägt vor, den Bromgehalt von Flüssigkeiten, welche Brommetalle enthalten, mittelst einer titrirten wässerigen Chlorlösung zu bestimmen. Als Kriterium dafür, ob eine dem Brom äquivalente Menge Chlor zugesetzt wurde, benutzt er den Umstand, dafs bei Zusatz von Chlor zu einer Brommetall-enthaltenden Flüssigkeit durch Ausscheidung von Brom eine gelbe Färbung entsteht, welche bei dem Sieden nach einigen Minuten durch Verflüchtigung des Broms verschwindet, und durch Zusatz einer neuen Menge Chlor wieder hervorgebracht werden kann, wenn noch unzersetztes Brommetall übrig war. Das Chlorwasser, mittelst dessen der Gehalt einer Flüssigkeit an Brom bestimmt werden soll, mufs unmittelbar vor der Ausführung der Analyse mittelst einer Bromnatriumlösung von bekanntem Gehalt titrirt werden, indem zu einer bestimmten, mit Salzsäure schwach angesäuerten Menge Bromnatriumlösung wiederholt Chlorwasser gesetzt und während

---

*) Lond. Chem. Soc. Quarterly Journ. IV, 155.

**) Ann. chim. phys. [3] XXXIII, 303.

einiger Minuten zum Sieden erhitzt wird, bis ein neuer Zusatz von Chlorwasser nicht mehr gelbe Färbung hervorbringt, wo dann das Volum des verbrauchten Chlorwassers notirt wird. In gleicher Weise wird nun gesucht, wie viel von dem so titrirten Chlorwasser für die zu untersuchende bromhaltige Flüssigkeit nöthig ist, und aus der Menge des verbrauchten Chlorwassers auf den Gehalt an Brom geschlossen. Bei der Bestimmung des Bromgehalts von Mineralwassern nach dieser Methode mufs ein etwaiger Gehalt an Eisenoxyd, Manganoxyd oder Jod vorher abgeschieden werden. — Eine andere von Figuier vorgeschlagene Methode, das Brom zu bestimmen, beruht darauf, das in einer Flüssigkeit enthaltene Brommetall mittelst Chlor zu zersetzen, das frei gemachte Brom mittelst Aether auszuziehen, das in der ätherischen Lösung enthaltene Brom und Chlor zu Chlornatrium und Bromnatrium zu machen, diefs Gemenge zu wiegen, es dann in reines Chlornatrium zu verwandeln, und aus der Vergleichung des Gewichts von diesem mit dem des Gemenges nach den bekannten Grundsätzen der indirecten Analyse auf das Gewicht des Broms zu schliefsen.

Erkennung von Salpetersäure und salpetriger Säure.

Nach G. C. Schäffer *) läfst sich der Gehalt einer Flüssigkeit an salpetrigsaurem Salz in folgender Weise erkennen. Zu der Flüssigkeit setzt man einen oder zwei Tropfen einer Lösung von Ferrocyankalium — nicht so viel, dafs eine wahrnehmbare Färbung entsteht. Einige Tropfen Essigsäure werden dann zugesetzt, und je nach der vorhandenen Menge salpetrigsauren Salzes tritt sogleich oder in wenigen Minuten eine starke

*) Silliman's Amer. Journ. [2] XII, 117.

gelbe Färbung ein. Da die angewendeten Reagentien auch ohne Gegenwart von salpetrigsaurem Salz nach einiger Zeit dieselbe Färbung hervorbringen, so räth Schäffer, immer einen Gegenversuch mit reinem Wasser unter denselben Umständen gleichzeitig anzustellen. Schäffer fand so salpetrige Säure in der Auflösung von 1 Theil geschmolzenen salpetersauren Kalis in 617000 Theilen Wasser. Die salpetersauren Salze bringen unter denselben Umständen keine Färbung hervor, aber nach Schäffer braucht man ihre warme Lösung nur einige Minuten lang auf Bleispähne einwirken zu lassen, um salpetrige Säure zu bilden, die sich dann auf die angegebene Art nachweisen läfst.

D. S. Price *) empfiehlt zur Erkennung von salpetriger Säure folgendes Verfahren. Einige Tropfen einer verdünnten wässerigen Lösung von Jodkalium (die frei von jodsaurem Salz ist) werden mit etwas Stärkekleister gemischt, und dann verdünnte Salzsäure von 1,006 spec. Gew. zugesetzt. Die auf salpetrigsaures Salz zu untersuchende Flüssigkeit mufs, wenn sie alkalisch ist, mit Salzsäure schwach angesäuert werden, und wird der eben angegebenen Mischung zugesetzt, wo, wenn verhältnifsmäfsig viel salpetrigsaures Salz vorhanden ist, sogleich dunkelblaue Färbung eintritt; wenn nur Spuren von salpetrigsaurem Salz vorhanden sind, so färbt sich die Mischung schwach braun, dann violett und zuletzt dunkelblau. Wasser, welches $\frac{1}{100000}$ salpetrige Säure (in Form von salpetrigsaurem Natron) enthält, giebt so fast augenblicklich violette Färbung; Wasser mit $\frac{1}{1000000}$ salpetriger Säure giebt diese Färbung nach 2 bis 3 Minuten, Wasser mit $\frac{1}{10000000}$ salpetriger Säure in etwa 15 Minuten. Wird zu den Versuchen ein Porcellangefäfs angewendet, so ist die schwächste Färbung leicht wahrnehmbar. Bei Aufsuchung von Spuren salpetriger Säure in einem grofsen Volum Flüssigkeit ist etwas mehr Jodkalium anzuwenden, als wenn das

*) London Chem. Soc. Quarterly Journ. IV, 154.

Volum der Flüssigkeit nur klein ist. — Nach Price wird die Färbung von Vitriolöl und Eisenvitriollösung und die Entfärbung von Indigolösung nicht durch Salpetersäure, wohl aber durch salpetrige Säure veranlafst; dafs Salpetersäure und salpetersaure Salze gewöhnlich diese Reactionen geben, beruht nach ihm entweder auf einem Gehalt derselben an salpetriger Säure, oder auf der Bildung der letztern durch die Einwirkung des Vitriolöls und die dadurch hervorgebrachte Erwärmung.

Bestimmung des Ammoniaks im Tabak.

Zur Bestimmung des Ammoniaks im Tabak, und für ähnliche Fälle, wo Ammoniak neben andern stickstoffhaltigen Substanzen vorhanden ist, bedient sich Schloesing *) des folgenden Verfahrens. Die Flüssigkeit, in welche das Ammoniaksalz der zu untersuchenden Substanz in Lösung gebracht wurde, wird mit Kali oder Kalk versetzt, und in einem flachen Gefäfse über Schwefelsäure unter einer Glasglocke stehen lassen, welche mit Quecksilber abgesperrt ist; das Ammoniak entweicht allmälig (wenn 25 bis 35 Cubikcentimeter Flüssigkeit angewendet waren, in 24 bis 48 Stunden vollständig), und wird von der Schwefelsäure absorbirt. Vor und nach dem Versuch wird ermittelt, wieviel von einer titrirten Lösung von Zuckerkalk zur Neutralisation der angewendeten Menge Schwefelsäure nothwendig ist; aus der Differenz schliefst man auf die Menge Ammoniak, welche die Schwefelsäure aufnahm und die in der untersuchten Flüssigkeit enthalten war.

*) Ann. chim. phys. XXXI, 153.

Anwendung des zweifach-chromsauren Kalis zu quantitativen Bestimmungen.

Schabus *) empfiehlt die Anwendung des zweifach-chromsauren Kalis zur Bestimmung des Eisens und der Prüfung des Braunsteins und des Chlorkalks nach der Titrirmethode.

Bestimmung des Eisens **). — Eisenoxydul wird in saurer Flüssigkeit durch zweifach-chromsaures Kali zu Eisenoxyd; $2\ CrO_3 + 6\ FeO = Cr_2O_3 + 3\ Fe_2O_3$. Die zu untersuchende eisenhaltige Substanz wird mittelst Salzsäure in Lösung gebracht, ein etwaiger Gehalt an Eisenoxyd durch reines Zink in Eisenoxydul übergeführt (wobei zugleich etwa vorhandenes Kupfer und Arsen entfernt werden), und zu der Lösung so lange eine titrirte Lösung von zweifach-chromsaurem Kali gesetzt, bis ein Tropfen der Flüssigkeit mit Ferridcyankalium nicht mehr blaue Färbung giebt; aus der verbrauchten Menge zweifach-chromsauren Kalis berechnet sich die des Eisens. 148 Gewichtstheile zweifach-chromsaures Kali entsprechen 168 Theilen Eisen. Bereitet man sich eine Probeflüssigkeit, welche in 1 Liter 14,8 Grm. zweifach-chromsaures Kali enthält, und wendet man 1,68 Grm. der zu untersuchenden eisenhaltigen Substanz an, so giebt die Zahl der von ersterer Lösung verbrauchten Cubikcentimeter den Procentgehalt der Substanz an Eisen unmittelbar an.

Prüfung des Braunsteins. — Man wiegt 8,34 Grm. (6 Aeq. entsprechend) reines krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul ab, löst sie in einem Becherglase von etwa 400 Cubikcentimeter Inhalt, setzt etwa 8 Cubikcentimeter Schwefelsäure oder 20

*) Wiener Acad. Berichte VI, 396 (April 1851).

**) Eine auf dasselbe Princip gegründete Methode zur quantitativen Bestimmung des Eisens wurde schon früher von Penny vorgeschlagen; vergl. Liebig und Kopp's Jahresber. f. 1850, 599. D. R.

Cubikcentimeter Salzsäure hinzu, giebt 1,32 Grm. (bei reinem Manganhyperoxyd 3 Aeq. entsprechend) des zu untersuchenden fein gepulverten Braunsteins hinzu, beschleunigt die Auflösung des Braunsteins durch Erwärmung, und ermittelt dann mittelst der Lösung von zweifach-chromsaurem Kali, wieviel Eisen in der Flüssigkeit noch als Oxydul enthalten ist. Wendet man die obige Normallösung von 14,8 Grm. zweifach-chromsaurem Kali in 1 Liter Flüssigkeit an, so giebt die Differenz zwischen der Anzahl der hiervon verbrauchten Cubikcentimeter Lösung und 100 die Procente von Manganhyperoxyd an, welche im untersuchten Braunstein enthalten sind.

Prüfung des Chlorkalks. — Sie wird ganz in derselben Weise ausgeführt, nur dafs die Anwendung von Wärme vermieden wird, um nicht auch aus dem vorhandenen chlorsauren Kalk Chlor zu entwickeln. Man wendet auf 8,34 Grm. krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul 1,062 Grm. des zu untersuchenden Chlorkalks an; die Differenz zwischen der nachher nöthigen Anzahl Cubikcentimeter der obigen Normallösung von zweifach-chromsaurem Kali und 100 giebt den Procentgehalt des untersuchten Chlorkalks an wirksamem Chlor an.

Penny *) bedient sich zur Bestimmung der Menge Zinn, welche in käuflichem krystallisirtem Zinnchlorür (Zinnsalz) oder Lösungen desselben als Chlorür enthalten ist, des zweifach-chromsauren Kalis. Ist freie Salzsäure vorhanden, so bilden sich aus diesem Salz und Zinnchlorür Zinnchlorid, Chlorkalium und Chromoxyd.

$$3SnCl + KO, 2CrO_3 + 4HCl = 3SnCl_2 + KCl + Cr_2O_3 + 4HO.$$

Nach Penny's Versuchen entsprechen 100 Gewichtstheilen Zinn hierbei 83,2 Gewichtstheile zweifach-chromsaures Kali. — 100 Grains des zu untersuchenden Zinnsalzes werden in Wasser

---

*) London Chem. Soc. Quarterly Journ. IV, 239.

unter Zusatz von Salzsäure gelöst, und eine Lösung von zweifach-chromsaurem Kali, welche in 100 Volumtheilen 83,2 Grains des Salzes enthält, zugesetzt, bis ein Tropfen der Flüssigkeit mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd einen gelblichen Niederschlag, oder mit einer Mischung der Lösungen von Schwefelcyankalium und reinem schwefelsaurem Eisenoxydul, die mit Salzsäure schwach angesäuert ist, eine rothe Färbung giebt. Die Anzahl der hierzu verbrauchten Volumtheile der Lösung von zweifach-chromsaurem Kali giebt den Procentgehalt des Zinnsalzes an Zinn.

Die Zusammensetzung des krystallisirten Zinnchlorürs fand Penny der Formel Sn Cl + 2 HO entsprechend. Dieses Resultat ergaben sowohl Krystalle (A), welche aus wässeriger Lösung sich gebildet hatten, als auch die besser ausgebildeten Krystalle (B), die man durch Schmelzen des käuflichen Zinnsalzes, langsames theilweises Erstarrenlassen und Abgiefsen des noch flüssigen Theils von dem krystallisirten erhalten kann. Wurde das Zinnsalz mit einem eingesenkten Thermometer in einem in Wasser getauchten Kolben allmälig erwärmt, so begann es bei 32°,2 C. weich zu werden, bei 37°,7 war es theilweise und bei 40°,5 vollständig geschmolzen; bei langsamem Erkalten begann das Krystallisiren bei 32°,2, wobei das Thermometer rasch auf 40°,5 stieg, wo es sich einige Zeit hindurch constant erhielt.

	berechnet	gefunden A	gefunden B
Sn	52,02	52,2	52,36
Cl	31,84	30,9	31,53
2 HO	16,14	16,2	16,11
	100,00	99,3	100,00.

Die Zusammensetzung Sn Cl + 2 HO für das krystallisirte Zinnsalz hatte auch schon Th. Henry *) gefunden. — Das

*) Phil. Trans. 1845, II.

spec. Gew. der Krystalle bei 15°,5 fand Penny = 2,710, das der geschmolzenen Substanz bei 37°,7 = 2,588.

Analyse von Metalllegirungen.

C. Brunner *) macht hinsichtlich der Analyse von Metalllegirungen folgende Bemerkungen.

Bestimmung des Kupfers. — Wenn das Kupfer mittelst Schwefelwasserstoff ausgefällt ist, so löst man das Schwefelkupfer gewöhnlich in Salpetersäure, fällt mittelst Kali das Kupferoxyd und bestimmt letzteres. Brunner räth, das Schwefelkupfer in einer Glasröhre in einem Strom von Wasserstoffgas zu erhitzen; es wird dann zu Halbschwefelkupfer Cu_2 S, dessen Gewicht genau dem des Kupferoxyds gleich ist, welches dieselbe Menge Metall enthält.

Bestimmung des Zinns. — Gewöhnlich bestimmt man das Zinn durch Behandlung der Metalllegirung mit Salpetersäure; dem sich bildenden unlöslichen Zinnoxyd bleiben aber häufig andere Metalle beigemengt. Brunner räth, die Legirung in schwachem Königswasser aufzulösen, aus der verdünnten Lösung die Metalloxyde mittelst kohlensauren Natrons auszufällen, die Flüssigkeit mit dem Niederschlag während einiger Zeit kochen zu lassen, dann die Flüssigkeit mit Salpetersäure anzusäuern und bei gelinder Wärme mehrere Stunden lang zu digeriren, bis das unlösliche Zinnoxyd rein weifs geworden ist. Das so erhaltene Zinnoxyd ist stets vollkommen frei von Kupfer, aber es kann eine Spur Eisen enthalten, was indefs auch bei der gewöhnlichen Bestimmungsart durch directe Behandlung einer zinnhaltigen Legirung mit Salpetersäure statt hat.

---

*) Archives des sciences phys. et nat. XVI, 324.

Trennung des Nickels vom Zink. — Nach Brunner läfst sich eine genaue Trennungsmethode auf den Umstand gründen, dafs verdünnte Salzsäure das auf trocknem Wege bereitete Schwefelnickel nicht angreift, während Schwefelzink dadurch leicht gelöst wird. Man schlägt das Zink und das Nickel mittelst kohlensauren Natrons zusammen nieder, sammelt den Niederschlag auf einem Filter, trocknet ihn und glüht ihn schwach. Dann mischt man ihn mit dem Anderthalbfachen seines Gewichts an Schwefel und mit drei Viertel seines Gewichts an kohlensaurem Natron, und erhitzt diese Mischung etwa eine halbe Stunde lang in einer kleinen Glasretorte so stark, als es das Glas vertragen kann. Die Masse wird nun wiederholt mit Salzsäure behandelt, die mit ihrem zehnfachen Gewicht Wasser verdünnt ist, bis kein Zink mehr gelöst wird. Der Rückstand von Schwefelnickel wird dann in Königswasser gelöst, und das Zink und das Nickel aus ihren getrennten Lösungen durch kohlensaures Natron niedergeschlagen. Enthält die Legirung auch Eisen und wurde dieses Metall nicht vorher durch Ammoniak vom Nickel und Zink getrennt, so löst es sich bei diesem Verfahren mit dem Zink vollständig auf.

Trennung von Kupfer und Zink. — Für die Analyse von Legirungen, welche Kupfer und Zink enthalten, empfehlen Rivot und Bouquet *) folgendes Verfahren. Die Legirung wird in Salpetersäure gelöst, die Lösung abgedampft, die salpetersauren Salze in Oxyde verwandelt, diese in Salzsäure gelöst und in die Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der Niederschlag, welcher alles Kupfer und etwas Zink in Verbindung mit Schwefel enthält, wird auf einem Filter gesammelt und mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen. Er wird dann getrocknet, von dem Filter getrennt, in Königswasser gelöst, die

*) Ann. chim. phys. [3] XXXIII, 24.

Lösung ammoniakalisch gemacht, und das Kupferoxyd durch Kali gefällt. Das Zink ist zum Theil in der sauren Lösung, zum Theil in der alkalischen enthalten; aus der ersteren wird es durch Ammoniak und Schwefelammonium als Schwefelzink, aus der letztern durch Sättigen der Lösung mit Säure und Fällen mit kohlensaurem Alkali niedergeschlagen.

Vortheilhaft ist nach ihnen auch folgendes Verfahren. Die Legirung wird in Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak neutralisirt, zu der ammoniakalischen Flüssigkeit etwas überschüssiges festes Aetzkali gesetzt, und im Sandbad gelind erwärmt, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist oder nicht mehr nach Ammoniak riecht. Das gefällte Kupferoxyd wird mit siedendem Wasser ausgewaschen. Aus der alkalischen Flüssigkeit wird nach dem Ansäuern mit Salzsäure das Zink mit kohlensaurem Natron ausgefällt, vor dem Filtriren aber die Flüssigkeit zur Verjagung der Kohlensäure 7 bis 8 Stunden lang auf dem Sandbade erwärmt.

Berichtigungen.

Bd. LXXVIII, S. 76 in der Anmerkung lies „242" statt „342".
„ „ „ 252 in der untersten Zeile lies „1850" statt „1880".
„ LXXIX „ 167 in der mit η bezeichneten Columne bezieht sich die Angabe 4,50 auf „phosphorsaures Natron, Chlornatrium und Chlorkalium" und nicht auf „Schwefelcyankalium".
„ „ „ 202 Zeile 1 von oben lies „39,22 bis 39,65° C." statt „39,22 bis 39 und 65° C."
„ LXXX „ 116 Zeile 8 von oben lies „Kreatin" statt „Kreatinin".

Register

über

Band LXXVII, LXXVIII, LXXIX und LXXX (der neuen Reihe Band I, II, III und IV)

oder

Jahrgang 1851 der Annalen.

Sachregister.

A.

D.

E.

F.

G.

H.

I.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

T.

U.

V.

Autorenregister.

A.

B.

G.

H.

J.

K.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

Ausgegeben den 27. März 1852.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.

